Beiträge zur Chemie der Phosphate und Arsenate zweiwertiger Metalle

von

HELMUT HASELBECK

München 1962

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER PHOSPHATE UND ARSENATE ZWEIWERTIGER METALLE

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu
München

vorgelegt
von
Helmut Haselbeck
aus
Aschaffenburg

1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Berichterstatter: 1. Professor Dr. R. Klement
2. Professor Dr. E.O. Fischer

Tag der mündlichen Prüfung: 14. 11. 1962

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Meinen lieben Eltern gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von Oktober 1959 bis Mai 1962
im Institut für Anorganische Chemie
der Universität München
unter der Leitung von
Herrn Professor Dr. R. Klement
ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. R. Klement,
möchte ich für seine wertvollen Anregungen,
die er mir zu dieser Arbeit gegeben hat,
und für seine tatkräftige Unterstützung
sehr herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Theoretischer Teil	2
2.1 Allgemeines über Apatite und Wagnerite	2
2.1.1 Kristallchemische Betrachtungen	2
2.1.2 Natürliches Vorkommen der Apatite	4
2.1.3 Synthetische Apatite und Röntgenstrukturuntersuchung	5
2.1.4 Allgemeines über Wagnerite	7
2.2 Zur Chemie der Zinn(II)-phosphate und -arsenate	9
2.2.1 Darstellung von Zinn(II)-phosphaten	9
2.2.1.1 Tertiäres Zinnphosphat	9
2.2.1.1.1 Darstellung durch Fällung	9
2.2.1.1.2 Versuche auf trockenem Wege	10
2.2.1.2 Versuche zur Darstellung von Zinnhydrogenphosphat	11
2.2.1.3 Versuche zur Darstellung von Zinndiphosphat	12
2.2.2 Hydrolyseversuche mit Zinnhydrogenphosphat	13
2.2.3 Versuche zur Synthese von Zinnapatiten und eines "Zinn-Wagnerits"	15
2.2.3.1 Versuche zur Synthese eines reinen Zinnapatites oder -wagnerites	15
2.2.3.2 Versuche zur Darstellung von Zinn-Calcium-Mischapatiten	16
2.2.4 Über Zinn(II)-arsenate	18
2.3 Zur Chemie der Mangan(II)-phosphate und -arsenate	23
2.3.1 Mangan(II)-phosphate	23
2.3.1.1 Darstellung von tertiärem Manganphosphat	23
2.3.1.2 Versuche zur Synthese von Mangan-Phosphat-Apatiten und -Wagneriten	24

Seite

2.3.2 Mangan(II)-arsenate 29

2.3.2.1 Versuche zur Gewinnung von tertiärem Manganarsenat 29

2.3.2.2 Darstellung von Manganhydrogenarsenat 29

2.3.2.3 Hydrolyseversuche mit Manganhydrogenarsenat 30

2.4 Kupfer- und Zinkphosphate und -arsenate 31

2.4.1 Darstellung der sekundären und tertiären Phosphate und Arsenate 31

2.4.1.1 Versuche zur Darstellung von Kupferhydrogenphosphat 31

2.4.1.2 Versuche zur Darstellung von tertiärem Kupferphosphat 32

2.4.1.3 Darstellung von Kupfer- und Zinkhydrogenarsenat 33

2.4.1.4 Darstellung von Zinkhydrogenphosphat 33

2.4.1.5 Darstellung von tertiärem Zinkphosphat 34

2.4.2 Hydrolyseversuche mit den Hydrogensalzen des Kupfers und Zinks 34

2.4.2.1 Hydrolyse von Kupferhydrogenphosphat 34

2.4.2.2 Hydrolyse von Kupferhydrogenarsenat 35

2.4.2.3 Hydrolyse von Zinkhydrogenphosphat 35

2.4.2.4 Hydrolyse von Zinkhydrogenarsenat 37

2.4.3 Versuche zur Darstellung von Kupfer-Calcium- und Zink-Calcium-Mischapatiten 37

2.5 Über Quecksilber(II)-phosphate 40

2.5.1 Versuche zur Darstellung von tertiärem Quecksilberphosphat 40

2.5.2 Versuch einer Darstellung von Quecksilberhydrogenphosphat 40

2.5.3 Hydrolyseversuche mit Quecksilberhydrogenphosphat 41

2.5.4 Versuche zur Synthese eines Quecksilber-Apatites oder -Wagnerites 41

Seite

2.6 Kobalt- und Nickelphosphate 43

2.6.1 Darstellung der tertiären und sekundären Salze 43

2.6.1.1 Versuche zur Gewinnung von tertiärem Kobaltphosphat 43

2.6.1.2 Versuche zur Darstellung von tertiärem Nickelphosphat 43

2.6.1.3 Darstellung von Kobalthydrogenphosphat 44

2.6.1.4 Versuch einer Darstellung von Nickelhydrogenphosphat 44

2.6.2 Hydrolyseversuche mit den Hydrogenphosphaten 45

2.6.2.1 Hydrolyse von Kobalthydrogenphosphat 45

2.6.2.2 Hydrolyse von Nickelhydrogenphosphat 45

2.6.3 Versuche zur Synthese von Kobalt-Calcium- und Nickel-Calcium-Mischapatiten 45

2.7 Versuche zur Synthese von Erdalkali-Jod-Wagneriten 47

Experimenteller Teil 51

3.1 Allgemeines zu den verwendeten Geräten 51

3.2 Über Zinn(II)-phosphate und -arsenate 53

3.2.1 Darstellung der Ausgangsprodukte 53

3.2.1.1 Zinn(II)-oxid 53

3.2.1.2 Zinn(II)-sulfat 54

3.2.1.3 Zinn(II)-chlorid (wasserfrei) 54

3.2.2 Darstellung von tertiärem Zinnphosphat 54

3.2.3 Darstellung von Zinnhydrogenphosphat 55

3.2.4 Darstellung von Zinndiphosphat 56

3.2.5 Hydrolyseversuche mit Zinnhydrogenphosphat 56

3.2.5.1 Vorversuche 57

3.2.5.2 Versuche in einem Schütteltherostaten 60

3.2.6 Synthese eines Zinnwagnerites 62

3.2.7 Darstellung von Zinnhydrogenarsenat 62

Seite

3.3 Über Mangan(II)-phosphate und -arsenate 63

3.3.1 Manganphosphate 63

3.3.1.1 Darstellung von tertiärem Manganphosphat 63

3.3.1.2 Versuche zur Synthese von Mangan-Phosphat-Apatiten und -Wagneriten 63

3.3.2 Manganarsenate 65

3.3.2.1 Versuche zur Gewinnung von tertiärem Manganarsenat 65

3.3.2.2 Darstellung von Manganhydrogenarsenat 66

3.3.2.3 Hydrolyseversuche mit Manganhydrogenarsenat 66

3.4 Kupfer- und Zinkphosphate und -arsenate 68

3.4.1 Darstellung der sekundären und tertiären Phosphate und Arsenate 68

3.4.1.1 Darstellung von Kupferhydrogenphosphat 68

3.4.1.2 Darstellung von tertiärem Kupferphosphat 69

3.4.1.3 Darstellung von Kupferhydrogenarsenat 69

3.4.1.4 Darstellung von Zinkhydrogenphosphat 70

3.4.1.5 Darstellung von tertiärem Zinkphosphat 71

3.4.1.6 Darstellung von Zinkhydrogenarsenat 71

3.4.2 Hydrolyseversuche mit den Hydrogensalzen des Kupfers und Zinks 72

3.4.2.1 Hydrolyse von Kupferhydrogenphosphat 72

3.4.2.2 Hydrolyse von Kupferhydrogenarsenat 73

3.4.2.3 Hydrolyse von Zinkhydrogenphosphat 73

3.4.2.4 Hydrolyse von Zinkhydrogenarsenat 74

3.5 Quecksilberphosphate 75

3.5.1 Darstellung von tertiärem Quecksilberphosphat 75

3.5.2 Darstellung von Quecksilberhydrogenphosphat 76

3.5.3 Hydrolyseversuch mit Quecksilberhydrogenphosphat 76

Seite

3.6 Kobalt- und Nickelphosphate 77

3.6.1 Darstellung der tertiären und sekundären Phosphate 77

3.6.1.1 Darstellung von tertiärem Kobaltphosphat 77

3.6.1.2 Darstellung von tertiärem Nickelphosphat 77

3.6.1.3 Darstellung von Kobalthydrogenphosphat 78

3.6.1.4 Darstellung von Nickelhydrogenphosphat 78

3.6.2 Hydrolyseversuche mit den Hydrogenphosphaten 79

3.6.2.1 Hydrolyse von Kobalthydrogenphosphat 79

3.6.2.2 Hydrolyse von Nickelhydrogenphosphat 79

3.7 Versuche zur Synthese von Calcium- und Strontium-Jod-Wagneriten 80

3.7.1 Darstellung der Ausgangsprodukte 80

3.7.2 Umsetzung der tertiären Salze mit ihren Jodiden 81

3.8 Analysenmethoden 84

4 Zusammenfassung 87

5 Literatur 91

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Aufgabe dieser Arbeit ist es, die Neigung einiger zweiwertiger Metallionen zur Apatit- und Wagneritbildung zu untersuchen. Besonderer Wert muß dabei auf die Darstellung reiner Ausgangsprodukte gelegt werden, wofür vor allem die sekundären und tertiären Phosphate in Frage kommen.

Es erscheint beispielsweise interessant, die Neigung eines Ions wie das des oxydationsempfindlichen, zweiwertigen Zinns zur Apatitbildung zu untersuchen, das mit seinem Ionenradius von 0,94 Å in der Nähe der 1,0-Å-Grenze (siehe Abschn. 2.1.1) liegt und von dem noch keine Apatite und Wagnerite bekannt sind.

Weiterhin werden Elemente aus den Nebengruppen des Periodensystems untersucht, die auf Grund ihrer stärkeren Polarisierbarkeit eine erhebliche Deformation der sie umgebenden Anionen bedingen. Das Mangan z.B. mit seinem nicht vollbesetzten 3 d-Niveau ist stärker polarisierbar als Ionen mit Edelgaskonfiguration. Dies kann andere Gitterstrukturen der Phosphate z.B. zur Folge haben als bei den Elementen aus den Hauptgruppen.Hier werden noch die Elemente Kupfer, Zink, Kobalt und Nickel untersucht.

Reizvoll erscheint auch die Prüfung des Verhaltens des Quecksilbers, das mit seinem Ionenradius von 1,12 Å eigentlich zu den Apatitbildnern gehören sollte (siehe Abschn. 2.1.1), dessen starke Polarisierbarkeit (Kernladungszahl 80!) allerdings einen Anlaß zur Apatitbildung fraglich erscheinen läßt.

Zum Schluß wird versucht, die noch unbekannten Calcium- und Strontium-Jod-Wagnerite zu synthetisieren.

2 Theoretischer Teil

2.1 ALLGEMEINES ÜBER APATITE UND WAGNERITE

2.1.1 Kristallchemische Betrachtungen

Die Phosphate zweiwertiger Metalle kann man in zwei Gruppen einteilen:

1) Apatite sind durch die allgemeine Formel $Me(II)_{10}(XO_4)_6Y_2$ charakterisiert; dabei ist

Me = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, Mn
X = P, As, V, S, Si
Y = F, Cl, Br, OH

2) Wagnerite haben die allgemeine Formel $Me(II)_4(XO_4)_2Y_2$
Me = Mg, Zn, Cu
X = P, As
Y = F, Cl, OH

Die Apatite kristallisieren alle hexagonal in der gleichen Raumgruppe C_{6h}^2, was bei den "Wagneriten" keineswegs der Fall ist.

Nach dem kristallchemischen Grundgesetz von V.M. GOLDSCHMIDT [1] kann bei anorganischen Kristallen gleicher Gittertyp nur dann vorliegen, wenn mehrere Voraussetzungen erfüllt sind. Im Gegensatz zu früheren Auffassungen sind Wertigkeit und chemische Ähnlichkeit der Gitterbausteine nicht wesentlich, sondern maßgebend ist das Verhältnis der Ionenradien der Gitterbausteine zueinander, die Ähnlichkeit der Polarisationseigenschaften und die kristallchemische Koordinationszahl. Sind die Ionen verhältnismäßig wenig polarisierbar, wie es vor allem bei den Elementen aus den Hauptgruppen des Periodensystems der Fall ist, so ist das Radienverhältnis der ausschlaggebende Faktor.

Das Auftreten der Phosphate in zwei Gruppen läßt sich also zu einem großen Teil auf einen Unterschied in den Ionenradien zurückführen. Zweiwertige Metalle mit einem Ionenradius, der größer als 1,0 Å ist, bilden Apatite, solche mit kleineren Radien (kleiner als 1,0 Å) liefern Wagnerite [2].

In Tabelle 1 sind die Radien (empirische Ionenradien von V.M. GOLDSCHMIDT) einiger zweiwertiger Metalle (in Å) angegeben.

Tabelle 1

Ba	1,43	Sn	0,94
Pb	1,32	Mn	0,91
Sr	1,27	Cu	0,90
Hg	1,12	Zn	0,83
Ca	1,06	Fe	0,83
Cd	1,03	Co	0,82
		Ni	0,78
		Mg	0,78

Bei den Elementen Calcium, Strontium, Barium und Blei, die man als die eigentlichen Apatitbildner bezeichnen kann, gelingt z.B. die Darstellung reiner tertiärer Phosphate durch Fällung in wäßriger Lösung im allgemeinen nicht, sondern es bilden sich meistens die Hydroxylapatite; bei den Metallen der Wagneritgruppe hingegen treten unter diesen Bedingungen immer die tertiären Phosphate auf. Bei den Apatitbildnern entstehen die Hydroxylapatite auch bei der Hydrolyse der sekundären Phosphate mit Wasser, Lauge oder Pufferlösungen, wie R. KLEMENT gefunden hat. Beim Magnesium dagegen, das mit seinem Ionenradius von 0,78 Å eindeutig zu den Wagneritbildnern gehört, tritt hierbei ein basisches Phosphat $Mg_4(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 9H_2O$ auf, das sich vom Wagnerit-Typ nur durch den Wassergehalt unterscheidet [3].

Eine Stellung zwischen diesen beiden Gruppen ist bei den Elementen möglich, deren Ionenradien dem Grenzwert von 1,0 Å sehr nahe kommen. Beim Cadmium (Ionenradius 1,03 Å) z.B. ist gleichermaßen eine Neigung zur Apatit- und Wagneritbildung beobachtet worden [2].

2.1.2 Natürliches Vorkommen der Apatite

Vor über 150 Jahren wurde der Name Apatit, der aus dem Griechischen stammt und "Täuschung" bedeutet, einer Gruppe von Mineralien gegeben, die im äußeren Habitus oft mit anderen wie Beryll, Aquamarin, Amethyst und Olivin verwechselt worden sind. Diese Bezeichnung hat sich indessen auch bei der Erforschung der Apatite als recht zutreffend und beziehungsreich erwiesen, wie man im Laufe der Zeit festgestellt hat, denn das Apatitgitter ist außerordentlich tolerant gegenüber diadochem Ersatz und damit ist eine große Variationsbreite der einzelnen Bestandteile des Apatites verbunden.

Der Apatit kommt neben dem Phosphorit am häufigsten in der Natur vor. Der eigentliche Apatit ist der Calcium-Phosphat-Apatit $Ca_{10}(PO_4)_6(F,Cl)_2$. Der Hydroxylapatit $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ stellt den Hauptbestandteil der anorganischen Knochen- und Zahnsubstanz der Wirbeltiere dar, wie R. KLEMENT [4] und andere gefunden haben.

Die natürlich vorkommenden Apatite werden in zwei große Gruppen eingeteilt:

1) Apatit-Serie mit Calcium als überwiegendem Kation und mit Phosphat, Hydroxyl und Fluorid als häufigste Anionen, wobei das Phosphat durch Silikat und Sulfat ersetzbar ist.

2) Pyromorphit-Serie mit Blei als vorherrschendem Kation und Chlorid als häufigstem Anion. Charakteristisch ist hier die leichte Vertretbarkeit des Phosphates durch Arsenat und Vanadat.

Diese Erscheinungen lassen sich zu den Ionengrößen in Beziehung bringen, d.h. die größeren Ionen finden sich in der Pyromorphit-Reihe:

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Hydroxylapatit
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	Fluorapatit
$Ca_{10}(PO_4,CO_3)_6(F,OH)_2$	Frankolit
$Ca_{10}(PO_4,SO_4,SiO_4)_6F_2$	Wilkeit
$Ca_{10}(SiO_4,SO_4)_6(F,Cl,OH)_2$	Ellestadit
$Ca_4Ce_6(SiO_4)_6F_2$	Britholit
$Ca_{10}(AsO_4)_6(F,OH)_2$	Svabit
$Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$	Pyromorphit
$Pb_{10}(AsO_4)_6Cl_2$	Mimetesit
$Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$	Vanadinit

2.1.3 Synthetische Apatite und Röntgenstrukturuntersuchung

Sehr früh erregte diese große Vielfalt der natürlich vorkommenden Apatite das Interesse an der systematischen synthetischen Darstellung solcher Verbindungen. Schon Ausgang des 19. Jahrhunderts wurden entsprechende Versuche unternommen. Man bemühte sich, auch solche Elemente in das Apatitgitter einzuführen, die in den natürlichen Apatiten nicht auftreten, wie z.B. die Halogene Brom und Jod. So befaßte sich besonders A. DITTE [5] mit dieser Aufgabe. Manche seiner Mitteilungen, vor allem die bezüglich der Jodapatite, sind aber stark anzuzweifeln, und sie konnten bisher auch von keiner Seite bestätigt werden. Man muß allerdings berücksichtigen, daß damals die Röntgenstrukturanalyse noch nicht zur Verfügung stand. Die Apatitforschung bekam erst mit der Entdeckung der Röntgenstrukturanalyse ein Hilfsmittel in die Hand, das es ermöglichte, sichere und genaue Angaben zu machen.

In der Folgezeit beschäftigten sich viele Forscher mit Apatitsynthesen. Hier sind u.a. R. KLEMENT und Mitarbeiter zu nennen, die zum Teil kompliziert zusammengesetzte Apatite und mehrere Hydroxylapatite darstellen konnten.

R. KLEMENT und P. DIHN [6]:

$Ca_{10}(PO_4)_4(SiO_4)(SO_4)(F,OH)_2$

$Ca_{10}(PO_4)_2(SiO_4)_2(SO_4)_2(F,OH)_2$

$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3(F,OH)_2$

$Na_2Ca_8(PO_4)_4(SO_4)_2(F,OH)_2$

$Na_4Ca_6(PO_4)_2(SO_4)_4(F,OH)_2$

$Na_6Ca_4(SO_4)_6(F,OH)_2$

R. KLEMENT und andere Mitarbeiter:

$Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [7]

$Ba_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [8]

$Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [9]

$Cd_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [2]

Die ersten Röntgenstrukturuntersuchungen an Apatit wurden 1930 von M. MEHMEL [10] und St. NARAY-SZABO [11] durchgeführt. Sie bestimmten die Lagen der Atome im natürlich vorkommenden Fluorapatit $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (Gitterkonstanten: a = 9,37 Å, c = 6,88 Å; c/a = 0,734). Auf Grund der Röntgenstruktur war man nun in der Lage, unabhängig von Analysenwerten, zu unterscheiden, ob in einem synthetischen Stoff ein Apatitgitter vorliegt oder nicht.

Es zeigte sich nun, daß auch manche Verbindungen, deren analytisch ermitteltes Atomverhältnis vom entsprechenden Apatit-Atomverhältnis abwich, ein Röntgenbild mit Apatitstruktur lieferten. Das bekannteste Beispiel hierfür ist die Tatsache, daß in gefällten Hydroxylapatiten das Verhältnis Ca/PO_4 im Bereich von 1,4 bis 2,5 schwanken kann, während das berechnete Verhältnis im Hydroxylapatit 1,65 beträgt [3) 12)]. Diese Unstimmigkeit wird in geringem Maß durch Adsorption von Calcium- bzw. Phosphationen an den Apatit verursacht, hauptsächlich jedoch durch isomorphe Substitution an der Oberfläche. Apatite bilden auch gern miteinander Mischkristalle und erschweren so eine einwandfreie Charakterisierung. Die chemische Analyse allein kann also in vielen Fällen nicht als Kriterium für das Vorliegen eines Apatites angesprochen werden.

1957 zeigten L. MERKER und H. WONDRATSCHEK [13], daß sogar die Halogenplätze im Apatitgitter leer bleiben können, wenn an die Stelle eines Me^{2+}-Kations ein Natriumatom oder ein anderes Alkalimetall tritt, z.B. $Pb_4Na(PO_4)_3$ und $Pb_4Rb(AsO_4)_3$.

Nur gegen den Eintritt des Jods wehrte sich das Apatitgitter recht hartnäckig. Abgesehen von den zweifelhaften Angaben von A. DITTE [6] konnten erst 1959 L. MERKER und H. WONDRATSCHEK [14] die beiden Jodapatite $Pb_{10}(AsO_4)_6J_2$ und $Pb_{10}(VO_4)_6J_2$ synthetisieren und die Gitterkonstanten bestimmen.

Ebenfalls im Jahre 1959 untersuchte F. PASCHER [15] die Möglichkeit des Austausches des Phosphors im Apatitgitter durch Chrom, Selen, Molybdän und Titan und synthetisierte in diesem Zusammenhang eine große Anzahl substituierter Apatite.

2.1.4 Allgemeines über Wagnerite

Die Gruppe der Wagnerite ist nach einem in der Natur vorkommenden Magnesium-Fluor-Phosphat, dem eigentlichen Wagnerit $Mg_4(PO_4)_2F_2$ benannt, der monoklin in der Raumgruppe C_{2h}^5 kristallisiert.

Andere, nicht isomorphe Mineralien des Wagnerit-Typs sind z.B:

$Zn_4(PO_4)_2(OH)_2$	Tarbuttit
$Zn_4(AsO_4)_2(OH)_2$	Adamin
$Cu_4(AsO_4)_2(OH)_2$	Olivenit

Die basischen Phosphate sind hier recht zahlreich vertreten.

Bisher wurden nur zwei synthetische Verbindungen mit der Struktur des eigentlichen Wagnerits von R. KLEMENT und F. GEMBRUCH [16] aufgefunden: $LiMg_3(PO_4)(SO_4)F_2$ und $NaMg_3(PO_4)(SO_4)F_2$.

Der chemisch analog zusammengesetzte "Kalkwagnerit" $Ca_4(PO_4)_2Cl_2$ ist nicht mit dem eigentlichen Wagnerit isomorph; er kristallisiert rhombisch. R. KLEMENT und F. GEMBRUCH [16] konnten die dem "Kalkwagnerit" analoge Arsenverbindung $Ca_4(AsO_4)_2Cl_2$ herstellen, die im Röntgendiagramm mit jenem übereinstimmt.

Einige "Wagnerite" konnte R. HARTH [17] durch Umsetzung tertiärer Bariumsalze mit Bariumhalogeniden erhalten: $Ba_4(PO_4)_2J_2$, $Ba_4(AsO_4)_2J_2$, $Ba_4(VO_4)_2J_2$ und $Ba_4(VO_4)_2Br_2$.

2.2 ZUR CHEMIE DER ZINN(II)-PHOSPHATE UND -ARSENATE

2.2.1 Darstellung von Zinn(II)-phosphaten

2.2.1.1 Tertiäres Zinnphosphat

2.2.1.1.1 Darstellung durch Fällung

Die Darstellung von tertiärem Zinnphosphat ist von E. LENSSEN [18] sowie von K. JABLCZYNSKI und W. WIECKOWSKI [19] beschrieben. In beiden Fällen erfolgt die Darstellung durch eine Fällungsreaktion, wobei jener Zinn(II)-chlorid und diese Zinn(II)-sulfat als Ausgangsprodukt verwenden. Nach Lenssen erhält man ein Produkt mit 7 % Wasser, was etwa einem $Sn_3(PO_4)_2.2{,}5H_2O$ entspricht. Die anderen Autoren beziehen sich auf Lenssen, und sie geben an, daß man mit Zinn(II)-chlorid immer ein chloridhaltiges Endprodukt erhalte. Nach ihren Angaben bekommt man mit Zinn(II)-sulfat als Ausgangsprodukt wasserfreies, tertiäres Zinnphosphat mit den fast theoretischen Analysenwerten.

Arbeitet man nun genau nach Lenssen, indem man eine essigsaure Dinatriumhydrogenphosphatlösung mit Zinn(II)-chloridlösung versetzt, so erhält man ein chloridhaltiges Produkt. Durch verschiedene Abwandlungen konnten aber auch chloridfreie Verbindungen erhalten werden, die ungefähr dem Trihydrat $Sn_3(PO_4)_2.3H_2O$ entsprachen.

Nach der Vorschrift von Jablczynski und Wieckowski, nach der zu einer 10 %igen schwefelsauren Zinn(II)-sulfatlösung in der Kälte eine 10 %ige Dinatriumhydrogenphosphatlösung gegeben wird, erhält man ebenfalls das 3-Hydrat und nicht wie angegeben die wasserfreie Verbindung.

Das wasserfreie Produkt läßt sich durch Glühen des Hydrates im Stickstoffstrom erhalten. Das Pulver-Diagramm (Nr. 873) ist erwartungsgemäß mit dem des 3-Hydrates (Nr. 865) nicht identisch.

2.2.1.1.2. Versuche auf trockenem Wege

Es wurde auch versucht, wasserfreies tertiäres Zinnphosphat durch Umsetzung auf trockenem Weg zu erhalten.

a) Bei einem Versuch nach der Gleichung

$$3\ SnO + 2\ NH_4H_2PO_4 = Sn_3(PO_4)_2 + 2\ NH_3 + 3\ H_2O$$

wurde das stöchiometrische Gemisch in einer Stickstoffatmosphäre langsam auf 400°C erhitzt. Ab 350°C war die Ammoniakabspaltung zu beobachten. Das Pulverdiagramm (Nr. 872) ist mit dem des gefällten und geglühten Zinnphosphats nicht identisch.

b) Nach den beiden Reaktionsgleichungen

$$2\ SnHPO_4 + 3\ SnO = Sn_3(PO_4)_2 + H_2O \quad \text{und}$$

$$2\ SnHPO_4 + SnC_2O_4 = Sn_3(PO_4)_2 + H_2O + CO_2 + CO$$

wurden die entsprechenden stöchiometrischen Gemenge 5 Stunden im Stickstoffstrom auf 800°C erhitzt.
Im ersten Fall wurde ein röntgenamorphes Produkt erhalten. Im zweiten Fall entstand ein inhomogenes Produkt. Bei diesem Versuch war eine von H. SPANDAU und E.J. KOHLMEYER [20] beschriebene Disproportionierung des als Zwischenprodukt gebildeten Zinn(II)-oxids zu beobachten: $4\ SnO = Sn + Sn_3O_4$. Im Endprodukt waren kleine Tröpfchen metallischen Zinns zu erkennen.

c) Bei den Versuchen, nach der Gleichung

$$2\ SnHPO_4 + SnCl_2 = Sn_3(PO_4)_2 + 2\ HCl$$

tertiäres Zinnphosphat zu erhalten, wurde wegen der Flüchtigkeit mit einem Überschuß an Zinn(II)-chlorid (Sdp. 606°C) gearbeitet. Das überschüssige Zinn(II)-chlorid wurde mit Aceton herausgelöst. Bei diesem Ansatz konnten nur chloridhaltige Produkte gewonnen werden.

Durch diese Umsetzungen auf trockenem Wege konnte kein reines tertiäres Zinn(II)-phosphat erhalten werden.

2.2.1.2 Versuche zur Darstellung von Zinnhydrogenphosphat

K. JABLCZYNSKI und W. WIECKOWSKI [19] stellten Zinnhydrogenphosphat durch Auflösung von metallischem Zinn in Phosphorsäure dar. Sie geben an, zwei verschiedene Modifikationen erhalten zu haben, nämlich beim Arbeiten mit Phosphorsäure der Dichte 1,7 die "Schiffchen-Form" mit den Analysenwerten der wasserfreien Verbindung ($SnHPO_4$ ber.: 55,30 % Sn und 44,20 % PO_4) und mit Phosphorsäure der Dichte 1,23 die "Tafel-Form" mit 54,50 % Sn und 43,90 % PO_4.

Die Vorschrift zur Gewinnung der "Schiffchen-Form" wurde sowohl mehrmals genau als auch in variierter Form nachgearbeitet. Meistens erhielt man nur eine sirupöse Masse, die nicht kristallisierte. Nur einmal bildete sich zufällig ein kristallisiertes Produkt (überwiegend "Tafeln" mit einigen "Schiffchen"). Die Verbindung entsprach etwa einem $SnHPO_4.0{,}5H_2O$ (gef. Sn : PO_4 = 1 : 0,987).

Auch die Vorschrift zur Gewinnung der "Tafel-Form" wurde öfter genau nachgearbeitet bzw. etwas variiert. Dabei konnten zwar meistens feste Produkte gewonnen werden, die aber nicht kristallin waren. Auch hier entstand nur einmal eine kristalline Verbindung (Schiffchen!), die sich schon aus der Phosphorsäurelösung abschied, bevor alles Zinn gelöst war.

Nun kann man zwar nach den Angaben der Autoren annehmen, daß es tatsächlich zwei verschiedene Modifikationen von Zinnhydrogenphosphat gibt, nämlich daß die "Schiffchen-Form" die wasserfreie Verbindung ist und die "Tafel-Form" die mit einem Mol Kristallwasser. Die Pulverdiagramme der "Schiffchen-Form" (Nr. 875) und der "Tafel-Form" (Nr. 942) sind jedoch identisch, so daß hier also nur eine Modifikation des Zinnhydrogenphosphats vorliegt und zwar der Analyse entsprechend das Halbhydrat $SnHPO_4.0,5H_2O$ (analog dem früher beschriebenen und jetzt bestätigten $SnHAsO_4.0,5H_2O$; siehe Abschn. 2.2.4).

Die Vorschriften zur Darstellung des Zinnhydrogenphosphats sind in der angegebenen Form nicht brauchbar. Die "Zufälligkeit" der "Schiffchenform-Methode" besteht darin, daß man den notwendigen Wasserzusatz nicht genau angeben kann, da er je nach Stärke und Dauer der Erhitzung der Phosphorsäure verschieden ist. In einer Modifizierung dieser Methode konnte jedoch ein brauchbarer Darstellungsweg für Zinnhydrogenphosphat-Halbhydrat gefunden werden (siehe Abschn. 3.2.3).

Wasserfreies Zinnhydrogenphosphat wurde nie erhalten.

2.2.1.3 Versuche zur Darstellung von Zinndiphosphat

K. JABLCZYNSKI und W. WIECKOWSKI [19] stellten Zinndiphosphat durch sechsstündiges Erhitzen von Zinnhydrogenphosphat auf 400°C unter Kohlendioxidatmosphäre dar:

$$2\ SnHPO_4 = Sn_2P_2O_7 + H_2O$$

Es wurden mehrere Versuche bei 400°C, 600°C und 800°C in einem Kohlendioxid- sowie in einem Stickstoffstrom durchgeführt. In allen Fällen ergaben sich praktisch die gleichen Verhältnisse. Es bildete sich kein reines Diphosphat, sondern es ist im Gemenge immer noch Monophosphat dabei, wie

papierchromatographisch gezeigt werden konnte. Die erhaltenen Produkte erwiesen sich übrigens als röntgenamorph. Es muß also bezweifelt werden, ob die Autoren reines Zinndiphosphat in Händen hatten.

Nun wurde die Darstellung des Diphosphates durch eine Fällungsreaktion nach folgender Gleichung versucht:
$2\ SnCl_2.2H_2O + Na_2H_2P_2O_7 = Sn_2P_2O_7 + 2\ NaCl + 2\ HCl + 4\ H_2O$
Wenn man dabei beachtet, daß die Lösung nicht zu sauer ist, da sonst eine teilweise Hydrolyse des Zinndiphosphates eintritt ($Sn_2P_2O_7 + H_2O = 2\ SnHPO_4$) und man wieder ein mit Monophosphat verunreinigtes Produkt erhält, kann man reines Zinndiphosphat gewinnen (siehe Abschn. 3.2.4). Das Pulverdiagramm (Nr. 999) ist mit dem eines Zinndiphosphates der amerikanischen Firma PROCTER & GAMBLE (Nr. 998) identisch.

2.2.2 Hydrolyse-Versuche mit Zinnhydrogenphosphat

K. JABLCZYNSKI und W. WIECKOWSKI [19] versuchten, Zinnhydrogenphosphat durch Kochen mit Wasser in tertiäres Phosphat überzuführen. Nach siebenstündigem Kochen erhielten sie ein "amorphes Pulver" mit 59,07 % Sn und 39,25 % PO_4.

Zum Studium dieser Verhältnisse und zur eventuellen Gewinnung eines Zinn(II)-Hydroxylapatites werden einige Hydrolyseversuche durchgeführt.

Bei Vorversuchen wurde mit destilliertem Wasser und Phosphatpufferlösungen bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen gearbeitet. Dabei wurde eine unter diesen Bedingungen große Oxydationsempfindlichkeit der Zinn(II)-phosphate festgestellt. Bei allen Versuchen erfolgte eine teilweise Oxydation und bei höheren p_H-Werten (z.B. 11,0) eine vollkommene Auflösung des Zinnphosphats als Zinn(IV)-Komplex, denn in der Lösung ließ sich kein Zinn(II) mehr nachweisen.

Um eine Oxydation möglichst auszuschließen, wurden die folgenden Versuche in verschlossenen Polyäthylenflaschen in einem Schüttelthermostaten bei 40°C durchgeführt. Die Pufferlösungen wurden mit ausgekochtem (luftfreien) destillierten Wasser angesetzt. Wie Stichproben zeigten, konnte unter diesen Bedingungen eine Oxydation völlig ausgeschlossen werden.

Beim Arbeiten mit Phosphatpuffer vom p_H = 6,0 bei 40°C wurde nach 40 Stunden ein Produkt erhalten, das ungefähr einem Zinnhydrogenphosphat-2-Hydrat entspricht (gef. Sn : PO_4 = 1 : 0,995). In seiner Struktur (Film Nr. 1009) ist es allerdings mit dem Ausgangsprodukt ($SnHPO_4.0,5H_2O$) identisch.

Beim Versuch mit Phosphatpuffer vom p_H = 8,0 erhielt man nach 192 Stunden ein Produkt, das das Atomverhältnis des tertiären Phosphats aufwies (gef. Sn : PO_4 = 1 : 0,669). Nach mehrstündigem Tempern wurde von dieser Verbindung ein Pulverdiagramm (Nr. 938) aufgenommen, das mit dem des gefällten und geglühten tertiären Zinnphosphat nicht identisch ist.

Beim Arbeiten mit Phosphatpufferlösungen traten im Laufe der Zeit schwankende Atomverhältnisse auf, die teilweise wieder stärker anstiegen. Dies läßt sich nur durch eine Adsorption von Phosphat aus den Pufferlösungen an die Hydrolyseprodukte erklären. Solche Erscheinungen sind besonders bei Hydroxylapatiten bekannt geworden (siehe Abschn. 2.1.3).

Aus diesem Grund wurde noch ein Versuch mit Natriumacetatpuffer vom p_H-Wert 7,5 durchgeführt. Ein Atomverhältnis von Sn : PO_4 = 1 : 0,707 konnte hier jedoch auch nach vielwöchigem Schütteln nicht unterschritten werden.

Bei den Hydrolyse-Versuchen mit Zinnhydrogenphosphat konnten also keine eindeutigen Ergebnisse erzielt werden.

Es sei noch erwähnt, daß R. COLLINS, W. NEBERGALL und H. LANGER [21] Calciumhydroxylapatit unter einer Stickstoffatmosphäre mit wäßrigen Lösungen von Zinn(II)-fluorid, -sulfat und -chlorid (Ca : Sn = 1 : 1) umsetzten, ohne eine Bildung von Zinn(II)-hydroxylapatit beobachten zu können. In den Endprodukten fand sich $Sn_4(PO_4)_2(OH)_2.H_2O$, eine Verbindung, die sich vom Wagnerit-Typ nur durch den Wassergehalt unterscheidet.

2.2.3 Versuche zur Synthese von Zinnapatiten und eines "Zinn-Wagnerits"

2.2.3.1 Versuche zur Synthese eines reinen Zinnapatites oder -wagnerites

a) Wird tertiäres Zinnphosphat bei 800°C im Stickstoffstrom mit der fünf- bis zehnfachen stöchiometrischen Menge an Zinn(II)-fluorid umgesetzt, so verflüchtigt sich ungefähr die Hälfte des eingewogenen Zinnfluorids. Das grau gefärbte, in Salzsäure nicht lösliche Endprodukt wurde nicht weiter untersucht.

b) Nach einer von R. HARTH [22] erprobten Methode zur Apatitdarstellung wird tertiäres Zinnphosphat mit der fünfzigfachen Menge Natriumchlorid bei 950°C geschmolzen. Zur Verhinderung einer Oxydation wurde über die Reaktionsmasse ein trockener Stickstoffstrom geleitet. Der Überschuß an Natriumchlorid wurde mit Wasser entfernt. Das Pulverdiagramm (Nr. 979) des erhaltenen Endproduktes zeigt keine Apatitstruktur.

c) Bei einer Umsetzung nach der Reaktionsgleichung

$$3\ Sn_3(PO_4)_2 + SnCl_2 = Sn_{10}(PO_4)_6Cl_2$$

wird das stöchiometrische Gemisch in einem evakuierten Bombenröhrchen aus Quarzglas auf 900°C erhitzt. Das Pulverdiagramm (Nr. 1005) des erhaltenen farblosen, kristallinen Produktes weist keine Apatitstruktur auf.

d) Tertiäres Zinnphosphat wird in einem Quarzbombenröhrchen mit der fünffachen Menge Zinn(II)-chlorid bei 900°C umgesetzt. Die Analyse des Endprodukts (gef. Sn : PO_4 : Cl = 4 : 2,02 : 2,17) zeigt, daß sich ein "Zinn-Wagnerit" $Sn_4(PO_4)_2Cl_2$ gebildet hat.

Ein reiner Zinnapatit konnte nicht erhalten werden. Der Ionenradius des zweiwertigen Zinns (0,94 Å) ist offenbar schon zu klein dafür. Der Apatit weicht einem Wagnerit-Typ.

2.2.3.2 Versuche zur Darstellung von Zinn-Calcium-Mischapatiten

Da ein reiner Zinnapatit nicht erhalten werden konnte, wird, um die Neigung des Zinn(II)-ions zu einer Apatitbildung zu prüfen, untersucht, inwieweit es in der Lage ist, das Calcium im Apatitgitter isomorph zu ersetzen. Es soll dabei die Grenze festgestellt werden, bis zu der das Zinn unter Erhaltung des Apatitgitters eingebaut werden kann.

In Vorversuchen, die in einem Röhrenofen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurden, wurde bei Reaktionen, an denen Zinn(II)-halogenide beteiligt waren, ein größerer Glühverlust festgestellt, der auf der Flüchtigkeit der Halogenide beruht. Besonders bei stöchiometrischen Ansätzen war in vielen Fällen bei der Reaktionstemperatur die benötigte Menge an Zinn(II)-halogenid nicht mehr vorhanden.

Erfolgversprechend erschien deshalb nur ein Arbeiten im geschlossenen System. Die Wahl fiel auf Bombenröhrchen aus Quarzglas (Volumen 2,5 cm^3), die unter Vacuum abgeschmolzen wurden, um eine Oxydation zu verhindern.

Die Umsetzungen werden alle bei 900°C durchgeführt.

Die Darstellung von $Sn_5Ca_5(PO_4)_6Cl_2$ erfolgt durch Glühen des entsprechenden stöchiometrischen Gemenges nach der Gleichung:

$$3\ Sn_3(PO_4)_2 + 3\ Ca_3(PO_4)_2 + SnCl_2 + CaCl_2 = 2\ Sn_5Ca_5(PO_4)_6Cl_2$$

Das Pulverdiagramm (Nr. 995) zeigt, daß sich ein Apatit gebildet hat.

Auch die analoge Fluorverbindung erweist sich als ein Apatit (Film Nr. 1057). Die Synthese erfolgte auf die entsprechende Weise nach der Gleichung:

$$3\ Sn_3(PO_4)_2 + 3\ Ca_3(PO_4)_2 + SnF_2 + CaF_2 = 2\ Sn_5Ca_5(PO_4)_6F_2$$

Die Verbindung $Sn_7Ca_3(PO_4)_6Cl_2$ wird nach folgender Reaktionsgleichung synthetisiert:

$$2\ Sn_3(PO_4)_2 + Ca_3(PO_4)_2 + SnCl_2 = Sn_7Ca_3(PO_4)_6Cl_2$$

Aus dem Pulverdiagramm ist zu ersehen, daß ein Apatit vorliegt (Film Nr. 1042).

Die Darstellung von $Sn_8Ca_2(PO_4)_6Cl_2$ erfolgt nach der Gleichung:

$$5\ Sn_3(PO_4)_2 + Ca_3(PO_4)_2 + SnCl_2 + CaCl_2 = 2\ Sn_8Ca_2(PO_4)_6Cl_2$$

Wie das Pulverdiagramm (Nr. 1047) zeigt, ist auch in dieser Verbindung die Apatitstruktur noch erhalten.

Bei der analogen Fluorverbindung $Sn_8Ca_2(PO_4)_6F_2$ ist das Apatitgitter bereits zusammengebrochen (Film Nr. 1050). Die Synthese geschah auf die entsprechende Weise nach:

$$5\ Sn_3(PO_4)_2 + Ca_3(PO_4)_2 + SnF_2 + CaF_2 = 2\ Sn_8Ca_2(PO_4)_6F_2$$

Die Verbindung $Sn_9Ca(PO_4)_6Cl_2$ zeigt keine Apatitstruktur mehr (Film Nr. 1048). Die Synthese erfolgte durch Glühen des entsprechenden stöchiometrischen Gemisches:

$$3\ Sn_3(PO_4)_2 + CaCl_2 = Sn_9Ca(PO_4)_6Cl_2$$

Im Apatit lassen sich also bis zu 80 Atom-% Calcium durch Zinn(II) isomorph ersetzen.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurde von den Verbindungen $Sn_5Ca_5(PO_4)_6F_2$ und $Sn_5Ca_5(PO_4)_6Cl_2$ je eine Pulveraufnahme nach der asymmetrischen Methode von M. STRAUMANIS und A. JEVINS [23] angefertigt und hexagonal indiziert (Tabellen 2 und 3). Ein Vergleich der Gitterkonstanten erfolgt in Tabelle 5 (Abschn. 2.3.1.2).

2.2.4 Über Zinn(II)-arsenate

E. LENSSEN [18] beschreibt die Darstellung von $SnHAsO_4.0,5H_2O$ und $Sn_3(AsO_4)_2.SnCl_2.2H_2O$ durch Fällungsreaktionen. Die Darstellung eines reinen tertiären Zinn(II)-arsenats ist ihm nicht gelungen.

Der Autor gibt an, die Zinnbestimmung so durchgeführt zu haben, daß er einen Teil der Substanz in Salzsäure löste und direkt mit Jodlösung titrierte. Das ist nicht möglich, da hierbei ein Redox-Gleichgewicht vorliegt, das auf die rechte Seite verschoben ist:

$$Sn^{2+} + AsO_4^{3-} + 2\ H^+ \rightleftharpoons Sn^{4+} + AsO_3^{3-} + H_2O$$

Es muß eine Trennung von Zinn und Arsenat durchgeführt werden (siehe Abschn. 3.8).

Die Vorschrift zur Darstellung von $SnHAsO_4.0,5H_2O$ nach Lenssen, durch Eintropfen einer Zinn(II)-chloridlösung zu einem Überschuß an konzentrierter Natriumarsenatlösung wird bestätigt (gef. Sn : AsO_4 = 1 : 1,0), während die Verbindung $Sn_3(AsO_4)_2.SnCl_2.2H_2O$ durch Anwendung eines Überschusses an Zinn(II)-chlorid nicht erhalten werden kann (gef. Sn : AsO_4 = 1 : 0,949).

Eine Darstellung von Zinndiarsenat nach der Gleichung

$$2\ SnHAsO_4 = Sn_2As_2O_7 + H_2O$$

scheiterte daran, daß sich schon bei 400°C der größte Teil des Zinnhydrogenarsenats verflüchtigte.

Tabelle 2

$Sn_5Ca_5(PO_4)_6F_2$ Cu K_α Kamera-Durchmesser 57,3 mm
Asymmetrische Aufnahme (Film Nr. 1058)

$\sin^2 \vartheta/2 = 0{,}088(h^2 + h.k + k^2) + 0{,}0116\ l^2$

Int.		$\vartheta/2$ korr.	$\sin^2\vartheta/2$ gef.	$\sin^2\vartheta/2$ ber.	h	k	l
st	d	10,8	0,0351	0,0352	2	0	0
st	d	12,5	469	468	2	0	1
st		14,4	618	616	2	1	0
sst		15,7	732	732	2	1	1
st		16,3	788	792	3	0	0
m		19,2	1082	1080	2	1	2
ss		20,0	1170	1172	2	2	1
s	d	21,7	1367	1396	2	0	3
m		22,9	1514	1520	2	2	2
s	d	23,6	1603	1608	3	1	3
m		24,2	1680	1672	3	2	0
m		25,0	1786	1788	3	2	1
s		25,6	1867	1856	0	0	4
s		26,1	1935	1944	1	0	4
st		29,7	2455	2452	4	0	3
ss		30,1	2515	2492	3	3	1
m-st		31,0	2653	2648	3	0	4
m		31,5	2730	2728	5	1	0
s		32,2	2855	2840	3	3	2
ss	d	34,3	3176	3168	6	0	0
s		35,9	3438	3432	5	2	0
ss	d	37,6	3723	3720	4	3	2
s		37,9	3773	3784	6	1	0
ss	d	40,3	4183	4176	0	0	6
s		41,1	4321	4312	5	3	0
ss		41,8	4443	4440	1	1	6
ss		42,6	4582	4576	6	2	0
s		43,2	4686	4692	6	2	1

ss		44,8	4965	4968	3	0	6
ss		45,8	5140	5132	7	1	1
s	d	46,7	5297	5276	3	3	5
m		48,1	5540	5544	6	3	0
ss	d	49,4	5765	5772	1	0	7
m		49,9	5851	5848	3	2	6
ss		50,8	6005	6012	7	2	1
s		52,5	6294	6300	2	1	7
m		55,2	6743	6740	2	2	7

Berechnete Gitterkonstanten: a = 9,48 Å, c = 7,15 Å;
c/a = 0,754.

Zu den Versuchen einer Darstellung von tertiärem Zinn(II)-arsenat wurden die Fällungsbedingungen in verschiedenster Weise variiert, doch konnte niemals tertiäres Arsenat erhalten werden. Das Produkt mit dem relativ niedrigsten Arsenatwert erhielt man bei dem der Zinnphosphatfällung analogen Versuch (gef. Sn : AsO_4 = 1 : 0,824). Wahrscheinlich handelt es sich dabei um ein Gemisch aus sekundärem und tertiärem Arsenat.

Es wurden auch Versuche in Anlehnung an die Methode der "Acidimetrischen Ausfällung" nach W. RATHJE [24] durchgeführt, bei der in größter Verdünnung und mit sehr langsamer Fällungsgeschwindigkeit gearbeitet wird. Auch bei diesen Versuchen bildete sich kein tertiäres Zinn(II)-arsenat.

Ein letzter Versuch zur Gewinnung von tertiärem Zinn(II)-arsenat wurde gemacht, indem Zinn(II)-oxid mit Orthoarsensäure umgesetzt wurde. Man erhielt dabei ein farbloses gallertartiges Produkt, dessen Arsenatwert viel höher lag als es das stöchiometrische Verhältnis erlaubt; das Produkt hat also Arsenat aus der Lösung adsorbiert.

Tabelle 3

$Sn_5Ca_5(PO_4)_6Cl_2$ Cu K_α Kamera-Durchmesser 57,3 mm
Asymmetrische Aufnahme (Film Nr. 1006)

$\sin^2 \vartheta/2 = 0{,}0087(h^2 + h.k + k^2) + 0{,}0115\ l^2$

Int.		$\vartheta/2$ korr.	$\sin^2\vartheta/2$ gef.	$\sin^2\vartheta/2$ ber.	h	k	l
s		11,2	0,0377	0,0376	1	1	1
s		12,4	461	463	2	0	1
s		14,2	602	609	2	1	0
sst		15,6	723	724	2	1	1
st		16,3	788	783	3	0	0
s		19,0	1060	1069	2	1	2
s		19,5	1114	1122	1	0	3
ss		20,6	1238	1243	3	0	2
ss		21,1	1296	1296	1	1	3
m		21,8	1379	1383	2	0	3
m		22,8	1502	1504	2	2	2
s		23,5	1590	1591	3	1	2
s	d	23,8	1628	1644	2	1	3
st		24,8	1759	1768	3	2	1
m		25,2	1813	1818	3	0	3
s		25,4	1840	1840	0	0	4
s		26,1	1935	1942	4	1	1
s		27,2	2089	2079	2	2	3
ss		27,7	2161	2166	3	1	3
s		28,5	2277	2287	4	1	2
s		29,0	2350	2349	3	3	0
m		29,5	2425	2427	4	0	3
ss		29,8	2470	2464	3	3	1
s	d	30,9	2637	2635	5	0	2
st		31,3	2699	2697	5	1	0
s		32,3	2855	2862	4	1	3
s		35,7	3405	3393	5	2	0
s		36,4	3521	3508	5	2	1

ss		37,2	3655	3658	3 0	5
m		37,7	3740	3741	6 1	0
s		39,4	4029	4015	5 0	4
ss		40,0	4132	4140	0 0	6
ss		40,8	4270	4267	4 0	5
s		42,3	4529	4528	3 2	5
s		43,7	4773	4776	6 1	3
ss		46,0	5174	5184	2 2	6
st	d	47,7	5418	5422	5 4	1
m		49,6	5799	5793	3 2	6
s		50,1	5885	5896	1 1	7
ss		50,7	5988	5994	7 1	3
ss		52,8	6345	6351	8 1	0
ss		53,8	6512	6525	5 5	0
ss		54,4	6611	6612	6 4	0
ss		55,4	6776	6766	3 1	7
ss		60,1	7515	7507	9 0	2
ss		60,8	7620	7621	1 1	8
s		61,7	7752	7768	8 2	2
s		62,0	7796	7810	5 0	7

Berechnete Gitterkonstanten: a = 9,53 Å, c = 7,18 Å;
c/a = 0,753

2.3 ZUR CHEMIE DER MANGAN(II)-PHOSPHATE UND -ARSENATE

2.3.1 Mangan(II)-phosphate

2.3.1.1 Darstellung von tertiärem Manganphosphat

Tertiäres Manganphosphat kommt in Form seines 3-Hydrates in der Natur als Reddingit [25] vor.
In der Literatur sind das 1-, 3-, 3,5-, 4,5-, 5-, 5,5- und das 7-Hydrat beschrieben. Letzteres erhält man durch Fällung einer Mangan(II)-salzlösung mit überschüssiger Natriumphosphatlösung. Diese Methode wird öfter erwähnt und ist zum ersten Mal von HEINTZ [26] angegeben worden. Schon bei gewöhnlicher Temperatur soll das 7-Hydrat einen Teil seines Kristallwassers über konzentrierter Schwefelsäure verlieren, beim Erhitzen auf 100°C vier Mol und die übrigen drei erst bei Rotglut.
In neuerer Zeit beschäftigte sich F. ZUREDA [27] mit Mangan(II)-phosphaten. Ihm gelang die vollständige Entwässerung des 7-Hydrates bei 1000°C. Er konnte aber trotz Arbeitens in einer Stickstoffatmosphäre eine teilweise Oxydation nicht verhindern.

Tertiäres Mangan(II)-phosphat-7-Hydrat wurde nun durch Fällung aus Mangan(II)-sulfatlösung mit einem Überschuß an Diammoniumhydrogenphosphatlösung dargestellt. Bei der Trocknung im Vacuumexsiccator über Phosphor(V)-oxid erfolgte keine Wasserabspaltung. Zur Gewinnung der wasserfreien Verbindung wurde das 7-Hydrat in einem Strom von nachgereinigtem Stickstoff bei 1000°C geglüht. Das Endprodukt ist rosa gefärbt und der gefundene Glühverlust stimmt mit dem berechneten überein. Es konnte also auch eine teilweise Oxydation vermieden werden, und es stand nunmehr reines, wasserfreies tertiäres Mangan(II)-phosphat zur Verfügung.

2.3.1.2 Versuche zur Synthese von Mangan-Phosphat-Apatiten und -Wagneriten

In der Natur findet sich "Manganapatit" [28], der sich vom normalen Apatit $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ dadurch ableitet, daß ein Teil des Calciums isomorph durch Mangan ersetzt ist. Bei Analysen des natürlichen Manganapatites wurden bis zu 8,2 % Mn gefunden.

Die künstliche Darstellung von wagnerit- und apatitartigen Verbindungen des zweiwertigen Mangans ist schon früher beschrieben:

$Mn_4(PO_4)_2Cl_2$ [29] — $Mn_{10}(PO_4)_6Cl_2$ [29]

$Mn_4(AsO_4)_2Cl_2$ [5] — $Mn_{10}(PO_4)_6Br_2$ [5]

$Mn_4(AsO_4)_2Br_2$ [5] — $Mn_{10}(AsO_4)_6Br_2$ [5]

Alle Darstellungen erfolgten durch Schmelzen in offenen Tiegeln an der Luft, wobei immer Gefahr der Oxydation vorhanden ist. Die Synthese des "Mangan-Phosphat-Brom-Apatites" z.B. soll nach A. DITTE [5] durch kurzzeitiges Erhitzen von Mangan(II)bromid mit einer kleinen Menge Ammoniumphosphat geschehen. Der Schmelzkuchen war mit einer schwarzen Oxidschicht bedeckt, die abgelöst wurde, und die nach dem Waschen erhaltenen Nadeln waren infolge Beimengung von Mangan(IV)-oxid stets bräunlich gefärbt. Aus diesen Angaben von Ditte ist bereits zu ersehen, daß es sich dabei keinesfalls um eine reine Verbindung handeln konnte. In allen Fällen war eine zumindest teilweise Oxydation erfolgt.

F. ZUREDA [27] arbeitete einige dieser Angaben nach, auch in variierter Form, ohne sie bestätigen zu können. Er erhielt nur bräunliche Pulver, die keine Anhaltspunkte ergaben. Zureda untersuchte auch die Bildung von Manganapatiten unter anderen Verhältnissen. So arbeitete er zur Vermeidung von Oxydationen in einem Stickstoffstrom. Bei stöchiometrischen Gemischen erhielt er wegen der Flüchtigkeit der Mangan(II)-halogenide beim Glühen Gewichtsverluste bis zu 17 %, so daß die zur Bildung des Apatites bzw. Wagnerites nötige Menge an Mangan(II)-halogenid bereits zu gering war.

Es erschien nun notwendig, diese Verhältnisse beim zweiwertigen Mangan endgültig zu klären. Die aufgezeigten Schwierigkeiten (Oxydationsempfindlichkeit und Flüchtigkeit), die auch beim Zinn vorlagen, sollten sich wie dort durch Umsetzungen im geschlossenen System überwinden lassen, die im Folgenden beschrieben werden.

a) Tertiäres Manganphosphat wird mit der fünffachen Menge Mangan(II)-fluorid auf 900° erhitzt. Da Mangan(II)-fluorid sehr schwer löslich ist, mußte das Produkt längere Zeit mit Wasser behandelt werden. Ein Vergleich des Pulverdiagramms (Nr. 1103) mit dem des Mangan(II)-fluorids (Nr. 1114) zeigt, daß sich das überschüssige Manganfluorid nicht vollständig entfernen ließ.

b) Tertiäres Manganphosphat wird mit der fünffachen Menge Mangan(II)-chlorid bei 800°C geschmolzen. Man erhält unter dem Mikroskop erkennbare rosafarbene Blättchen und Säulen. Die Analyse (gef. Mn : PO_4 : Cl = 4 : 1,97 : 2,03) zeigt, daß sich eine Verbindung vom Wagnerit-Typ, $Mn_4(PO_4)_2Cl_2$, gebildet hat.

c) Ein analoger Versuch wird mit Mangan(II)-bromid durchgeführt. Man erhält schöne rosafarbene Kristalle vom gleichen Habitus (Säulen) wie der "Chlorwagnerit" (gef. Mn : PO_4 : Br = 4 : 2,02 : 1,96). Die Pulverdiagramme der Chlor- (Nr. 1092) und der Bromverbindung (Nr. 1136) sind identisch. Es ist also ein isomorpher Bromwagnerit entstanden.

Um reinen Manganapatit zu erhalten werden folgende stöchiometrischen Gemenge mehrere Stunden bei 1000°C geglüht:

d) $3\ Mn_3(PO_4)_2 + MnF_2 = Mn_{10}(PO_4)_6F_2$

e) $3\ Mn_3(PO_4)_2 + MnCl_2 = Mn_{10}(PO_4)_6Cl_2$

f) $3\ Mn_3(PO_4)_2 + MnBr_2 = Mn_{10}(PO_4)_6Br_2$

Die Pulverdiagramme von d) (Nr. 1077) und e) (Nr. 1093) stimmen miteinander überein.

Da die Pulverdiagramme der Manganphosphate mit Cr K_α-Strahlung aufgenommen werden mußten, dienten zum Vergleich mit Chrom-Strahlung angefertigte Aufnahmen von synthetischer Knochensubstanz (getempert) [30] (Film Nr. 1067) und von einem zu diesem Zweck dargestellten Mangan-Calcium-Mischapatit (Film Nr. 1112):

g) $3\ Mn_3(PO_4)_2 + 3\ Ca_3(PO_4)_2 + MnCl_2 + CaCl_2 = 2\ Mn_5Ca_5(PO_4)_6Cl_2$

Ein Vergleich der Pulverdiagramme zeigt, daß sich nach d) und e) Mangan-Fluor- bzw. -Chlor-Apatit gebildet haben. Die Bromverbindung nach f) (Film Nr. 1132) zeigt keine Apatitstruktur mehr. Vom Chlorapatit $Mn_{10}(PO_4)_6Cl_2$ konnte mit Hilfe einer asymmetrischen Aufnahme die Berechnung der Gitterkonstanten nach hexagonaler Indizierung (Tabelle 4) ausgeführt werden.

h) Um den Mangan-Phosphat-Chlor-Apatit noch auf einem anderen Weg zu erhalten, wurde tertiäres Manganphosphat mit der fünfzigfachen Menge Natriumchlorid unter Stickstoff bei 950°C geschmolzen. Man erhielt rosafarbene, verfilzte Blättchen und Nadeln. Es zeigte sich überraschend, daß die Verbindung kein Chlorid enthält. Die Pulveraufnahme (Nr. 1102) liefert ein apatitartiges Diagramm, das mit dem des Ausgangsproduktes (Film Nr. 1072) nicht identisch ist. Die Analyse ergab die Anwesenheit von Natrium. Es ist also ein halogenfreier Natriumapatit $Mn_4Na(PO_4)_3$ entstanden (gef. Mn : Na : PO_4 = 4 : 1,05 : 2,85).

Es wurde noch ein analoger Versuch mit Natriumbromid durchgeführt, wobei das gleiche Ergebnis zu erwarten war, was sich auch bestätigte (gef. Mn : Na : PO_4 = 4 : 1,16 : 2,90).

Tabelle 4

$Mn_{10}(PO_4)_6Cl_2$ Cr Kα Kamera-Durchmesser 57,3 mm
Asymmetrische Aufnahme (Film Nr. 1135)

$\sin^2 \vartheta/2 = 0{,}0201(h^2 + h.k + k^2) + 0{,}0340\ l^2$

Int.	$\vartheta/2$ korr.	$\sin^2\vartheta/2$ gef.	$\sin^2\vartheta/2$ ber.	h	k	l
sst	16,5	0,0807	0,0804	2	0	0
ss d	18,0	955	943	1	1	1
ss d	19,8	1147	1144	2	0	1
ss	23,3	1565	1561	1	0	2
sst	24,7	1746	1747	2	1	1
m	26,3	1963	1963	1	1	2
m	27,7	2161	2164	2	0	2
ss	31,7	2761	2752	2	2	1
ss	32,9	2950	2953	3	1	1
m	37,9	3773	3772	2	2	2
m-st	39,1	3978	3973	3	1	2
m	39,5	4046	4041	4	1	0
m-st	41,9	4460	4467	2	1	3
m	45,2	5035	5025	5	0	0
ss	47,5	5436	5440	0	0	4
s	52,0	6210	6231	5	1	0
s d	58,3	7239	7236	6	0	0
st	60,5	7575	7576	6	0	1
sst	67,1	8486	8487	3	3	3
s d	72,5	9096	9103	1	1	5

Berechnete Gitterkonstanten: a = 9,30 Å, c = 6,20 Å;
c/a = 0,667

In Tabelle 5 sind die Gitterkonstanten einiger Apatite zusammengestellt.

Tabelle 5

	a	c	c/a
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ [11]	9,37	6,88	0,734
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [31]	9,40	6,93	0,737
$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ [31]	9,52	6,85	0,720
$Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [7]	9,74	7,20	0,739
$Cd_5Ca_5(PO_4)_6F_2$ [2]	9,12	6,71	0,735
$Sn_5Ca_5(PO_4)_6F_2$	9,48	7,15	0,754
$Sn_5Ca_5(PO_4)_6Cl_2$	9,53	7,18	0,753
$Mn_{10}(PO_4)_6Cl_2$	9,30	6,20	0,667

Die Gitterkonstanten von $Cd_5Ca_5(PO_4)_6F_2$ z.B. sind kleiner als die des Calcium-Phosphat-Fluor-Apatites, entsprechend dem teilweisen Ersatz des Calciums (1,06 Å) durch das kleinere Cadmium (1,03).

Die Gitterkonstanten müssen jedoch nicht immer parallel mit den Ionenradien gehen, wie bei den Zinn-Calcium-Mischapatiten zu ersehen ist. Ihre Gitterkonstanten stimmen untereinander gut überein - die des Chlor-Mischapatites sind etwas größer als die der analogen Fluorverbindung - sind jedoch, vorausgesetzt, daß der Radius des Zinn(II)-ions (0,94 Å) richtig ist, gegenüber dem normalen Calciumapatit zu groß. Dies dürfte hauptsächlich auf Polarisationswirkungen beruhen.

Die Gitterkonstanten des Manganapatites sind dem Ionenradius des Mangan(II)-ions (0,91 Å) entsprechend wieder kleiner als die des Calciumapatites; dabei fällt eine gegenüber den anderen Apatiten sehr starke Verkürzung der c-Achse auf.

2.3.2 Mangan(II)-arsenate

2.3.2.1 Versuche zur Gewinnung von tertiärem Manganarsenat

M.H. DEBRAY [32] bemerkt, daß durch Fällung in wäßriger Lösung wahrscheinlich nur Mischungen von sekundärem und tertiärem Manganarsenat entstehen. Tertiäres Manganarsenat ist als Monohydrat beschrieben [33]. Es soll sich beim Erhitzen einer Lösung von überschüssigem Mangan(II)-sulfat und Natriumarsenat in feinen braunen Nädelchen bilden. Dabei dürfte es sich um ein oxydiertes Produkt (braune Farbe!) handeln.

Die Darstellung von tertiärem Manganarsenat wurde nun bei Raumtemperatur durch Fällungsreaktionen aus Mangan(II)-chlorid und Diammoniumhydrogenarsenat versucht. Doch auch durch die verschiedensten Änderungen der Konzentrationen der Ausgangsprodukte konnte kein reines tertiäres Arsenat erhalten werden (siehe Abschn. 3.3.3.1). Die Literaturangabe, daß durch Fällungen wahrscheinlich nur Mischungen aus sekundärem und tertiärem Manganarsenat erhalten werden, wird bestätigt.

2.3.2.2 Darstellung von Manganhydrogenarsenat

Manganhydrogenarsenat-Monohydrat erhielt M. COLORIANO [33] beim Behandeln von Mangancarbonat mit einer 16-17 %igen Arsensäurelösung.

Die Darstellung von Manganhydrogenarsenat erfolgte nun durch Eintragen eines Überschusses an Mangancarbonat in heiße Arsensäure der Dichte 1,0. Es wird das Monohydrat (gef. $Mn : AsO_4 = 1 : 0{,}987$) als fast farblose Verbindung in verfilzten Kriställchen erhalten.

2.3.2.3 Hydrolyse-Versuche mit Manganhydrogenarsenat

F. ZUREDA [27] führte Hydrolyseversuche mit Manganhydrogenphosphat durch. Er erhielt mit Phosphatpufferlösungen vom p_H-Wert 8 bis 12 tertiäres Phosphat, das wegen Adsorption von Phosphat aus der Pufferlösung immer einen zu hohen Phosphatwert aufwies. Mit n/10 Natronlauge bildete sich ein phosphatarmes Produkt (Mn : PO_4 = 1 : 0,378), während mit n/5 Natronlauge Manganhydroxid entsteht. Mit 90°C heißem Wasser hatte sich schon nach einem Tag die auch beim Cadmium bekannte Verbindung $Mn_3(PO_4)_2.2MnHPO_4.4H_2O$ gebildet (gef. Mn : PO_4 = 5 : 3,98).

Es wurden nun Hydrolyseversuche mit Manganhydrogenarsenat durchgeführt, um vielleicht auf diesem Weg zum tertiären Manganarsenat zu gelangen. Von Hydrolyseversuchen mit Phosphatpufferlösungen wurde wegen zu erwartender Adsorptionen abgesehen. Bei Versuchen mit destilliertem Wasser bzw. mit Natriumacetatpufferlösung wurde $Mn_3(AsO_4)_2.2AsHPO_4.4H_2O$ (gef. Mn : AsO_4 = 5 : 3,955) gebildet, das der bei der Manganhydrogenphosphat-Hydrolyse erhaltenen Verbindung entspricht.

Tertiäres Manganarsenat konnte auch auf diesem Wege nicht gewonnen werden.

2.4 KUPFER- UND ZINKPHOSPATE UND -ARSENATE

2.4.1 Darstellung der sekundären und tertiären Phosphate und Arsenate

2.4.1.1 Versuche zur Darstellung von Kupferhydrogenphosphat

Zur Gewinnung von Kupferhydrogenphosphat wird nach der neuesten Vorschrift von H.F. WALTON [34] gearbeitet. Nach dieser Methode wird Kupfer(II)-oxid bei 100°C mit einem Gemisch von 85 %iger Phosphorsäure, Wasser und Glykol behandelt. Nach einer halben Stunde soll sich das schwarze Oxid in blaues Kupferhydrogenphosphat-Monohydrat umgewandelt haben.

Diese Vorschrift wurde mehrmals genau nachgearbeitet. Nach ungefähr einer halben Stunde erhält man eine klare blaue Lösung (!), die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, weder durch Einengen oder wochenlanges Kühlen im Kühlschrank, noch durch Reiben mit dem Glasstab und Animpfen mit später auf anderem Wege erhaltenem Kupferhydrogenphosphat. Bei zu starkem Einengen wurde ein durch Zersetzung des Glykols schwarz gefärbter Sirup erhalten.

Nun wird ein Versuch nach H. BASSET und W. BEDWELL [35] gemacht, denen die Darstellung einer Reihe von Hydrogenphosphaten zweiwertiger Metalle durch Umsetzung der entsprechenden Carbonate mit verdünnter Phosphorsäure gelang. Nach der angegebenen Vorschrift soll Kupfercarbonat in verdünnter Phosphorsäure aufgeschlämmt und unter Rühren 3 Tage erhitzt (auf wieviel Grad?) werden.

Beim ersten Versuch wurde die entsprechende Menge Kupferoxid in Phosphorsäure 20 Stunden am Rückfluß erhitzt. Man erhielt ein Produkt, dessen Kupferwert viel zu hoch lag. Die Umsetzung war anscheinend noch nicht beendet und eine längere Reaktionsdauer müßte zum Erfolg führen.

In einem weiteren Versuch wurde insgesamt 40 Stunden am Rückfluß gekocht. Dieses Mal war die Umsetzung beendet und das Endprodukt entsprach dem Kupferhydrogenphosphat-Monohydrat (gef. Cu : PO_4 = 1 : 1,0).

Beim Versuch der Darstellung von tertiärem Kupferphosphat nach einer Angabe von M.H. DEBRAY [36] durch Lösen von Kupfercarbonat in verdünnter Phosphorsäure und folgendem Eindunsten auf dem Wasserbad, wurde kein tertiäres Phosphat erhalten sondern Kupferhydrogenphosphat-Monohydrat (gef. Cu : PO_4 = 1 : 1,0).

Dies dürfte die einfachste Methode zur Darstellung von Kupferhydrogenphosphat sein.

2.4.1.2 Versuche zur Darstellung von tertiärem Kupferphosphat

Tertiäres Kupferphosphat ist bis jetzt noch nicht als Mineral in der Natur aufgefunden worden.

Die Darstellung von tertiärem Kupferphosphat soll nach M.H. DEBRAY [36] durch Umsetzung von Kupfercarbonat mit Phosphorsäure möglich sein, doch bildet sich bei dieser Methode das Hydrogenphosphat (siehe Abschn. 2.4.1.1).

Nach einer Angabe von STEINSCHNEIDER [37] erhält man tertiäres Kupferphosphat-3-Hydrat durch Zusatz einer Natriumphosphatlösung zu einer Lösung von Kupfersulfat, wobei letzteres im großen Überschuß sein muß. Dies kann bestätigt werden, denn bei Fällungsversuchen bildete sich nur bei sehr hoher Kupferionenkonzentration das tertiäre Kupferphosphat-3-Hydrat (gef. Cu : PO_4 = 1 : 0,664). Das wasserfreie Produkt wurde durch Glühen des Trihydrates gewonnen.

Bei geringerer Konzentration der Kupferionen entstand beispielsweise ein Produkt mit dem Atomverhältnis Cu : PO_4 = 5 : 3,72. Hierbei könnte man in Analogie zum Mangan an die Verbindung $Cu_3(PO_4)_2.2CuHPO_4.4H_2O$ denken.

F. EPHRAIM und C. ROSETTI [38] erhielten aus Kupfercarbonat und Phosphorsäure ein Produkt der Zusammensetzung $2,5CuO.P_2O_5.2,7H_2O$. Dabei dürfte es sich nach H. BASSET und W. BEDWELL [35] um ein etwas verunreinigtes Präparat handeln, das in Analogie zu entsprechenden Verbindungen des Cadmiums und Mangans als $Cu_3(PO_4)_2.2CuHPO_4.4H_2O$ zu formulieren wäre.

Ob nun diese Verbindung tatsächlich auch durch Fällung zu erhalten ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

2.4.1.3 Darstellung von Kupfer- und Zinkhydrogenarsenat

Die Darstellung von Kupferhydrogenarsenat-Monohydrat gelang nach M.H. DEBRAY [36] durch Eindunsten einer Lösung von basischem Kupfercarbonat in Orthoarsensäure (gef. Cu : AsO_4 = 1 : 0,996).

Zinkhydrogenarsenat konnte durch eine Fällungsreaktion aus Zinksulfat- und Natriumarsenatlösung als Monohydrat erhalten werden (gef. Zn : AsO_4 = 1 : 0,990).

2.4.1.4 Darstellung von Zinkhydrogenphosphat

M. TRAVERS und M. PERRON [39] bemerken, daß Zinkhydrogenphosphat noch nicht isoliert worden sei. Sie versuchten die Darstellung durch Fällungsreaktion aus Zinksulfat- und Dinatriumhydrogenphosphatlösung und geben an, daß das Hydrogenphosphat selbst in verdünnter Lösung in primäres und tertiäres Phosphat "dissoziiere".

Die Darstellung wurde nun in Analogie zum Zinnhydrogenphosphat durch Umsetzung von metallischem Zink mit Phosphorsäure erfolgreich versucht. Es konnte die wasserfreie Verbindung (gef. Zn : PO_4 = 1 : 1,0) und das Monohydrat (gef. Zn : PO_4 = 1 : 1,0) erhalten werden (siehe Abschn. 3.4.1.4).

2.4.1.5 Darstellung von tertiärem Zinkphosphat

Tertiäres Zinkphosphat findet sich in Form seines 4-Hydrates in der Natur als Hopeit.

Durch Fällungsreaktion aus Zinksulfat- und Ammoniumphosphatlösung wurde das 4-Hydrat erhalten (gef. Zn : PO_4 = 1 : 0,660) und daraus durch Glühen die wasserfreie Verbindung gewonnen.

2.4.2 Hydrolyse-Versuche mit den Hydrogensalzen des Kupfers und Zinks

2.4.2.1 Hydrolyse von Kupferhydrogenphosphat

a) Kupferhydrogenphosphat-Monohydrat wird mit destilliertem Wasser (p_H = 6) am Rückfluß gekocht. Das Endprodukt entspricht der, soweit bekannt, noch nicht beschriebenen Verbindung $Cu_3(PO_4)_2.Cu(OH)_2.H_2O$ (gef. Cu : PO_4 = 2 : 1,0), die sich vom Wagnerit-Typ nur durch den Wassergehalt unterscheidet.

b) In einem weiteren Versuch wird Kupferhydrogenphosphat-Monohydrat bei Raumtemperatur mit destilliertem Wasser behandelt. Auch hierbei wird als Endprodukt eine Verbindung mit dem Atomverhältnis Cu : PO_4 2 : 1,0 erhalten, die einem $Cu_3(PO_4)_2.Cu(OH)_2.2H_2O$ (Tagilit) entspricht. Das Pulverdiagramm (Nr. 1032) ist jedoch mit dem des zuvor beschriebenen Monohydrats (Nr. 1142) identisch.

In der Literatur sind zwei Verbindungen mit dem Atomverhältnis $Cu : PO_4 = 2 : 1$ beschrieben: Das wohlbekannte Mineral Libethenit $Cu_3(PO_4)_2.Cu(OH)_2$ und der Tagilit $Cu_3(PO_4)_2.Cu(OH)_2.2H_2O$, der in den "Mineralogischen Tabellen" von H. STRUNZ [40] mit einem Fragezeichen versehen ist.

Neben der Analyse spricht auch ein Entwässerungsversuch dafür, daß es sich bei der im Versuch b) gewonnenen Verbindung wahrscheinlich um den fraglichen Tagilit handelt. Daß keinesfalls der Libethenit vorliegt, zeigt ein Vergleich des Pulverdiagramms des Tagilits (Nr. 1032) mit dem der Literatur [41] entnommenen Pulverdiagramm des Libethenits (Tabelle 6). So fehlen vor allem die Linien Nr. 3 (sst) und Nr. 10 aus dem Diagramm des Libethenits beim Tagilit, und auch die Linien 12 bis 15 des Libethenits sind im Tagilit-Diagramm nicht vorhanden.

2.4.2.2 Hydrolyse von Kupferhydrogenarsenat

Bei der Hydrolyse von Kupferhydrogenarsenat-Monohydrat mit siedendem Wasser erhielt man eine Verbindung mit dem Atomverhältnis $Cu : AsO_4 = 2 : 1,0$, die dem Mineral Olivenit $Cu_4(AsO_4)_2(OH)_2$ (Wagnerit-Typ) entspricht.

2.4.2.3 Hydrolyse von Zinkhydrogenphosphat

In einem Versuch mit Phosphatpufferlösung wurde wieder Adsorption von Phosphat aus der Lösung an das Hydrolyseprodukt beobachtet. Bei der Hydrolyse von Zinkhydrogenphosphat-Monohydrat mit kochendem Wasser konnte ein Atomverhältnis von $Zn : PO_4 = 1 : 0,929$ nicht unterschritten werden. Der zu erwartende Wagnerit-Typ, der Tarbuttit $Zn_4(PO_4)_2(OH)_2$ konnte auf diesem Weg nicht erhalten werden.

Tabelle 6

Libethenit			Tagilit (Film Nr. 1032)			
Nr.	Int.	ϑ/2 (Cu Kα)	Nr.	Int.	ϑ/2 gef. (Cr Kα)	ϑ/2 ber. (Cu Kα)
1	sst	7,6	1	st	11,2	7,5
2	sst	9,2	2	sst	13,7	9,2
3	sst	10,7				
4	m-st	12,0	3	st	17,8	12,0
5	sst	15,3	4	sst	23,1	15,5
6	sst	17,0	5	sst	25,7	17,3
7	m	17,5	6	ss	26,5	17,8
8	m d	18,6	7	ss	28,0	18,8
9	m	19,5	8	ss	28,5	19,2
10	s	21,8	9	s	29,6	19,9
11	ss	22,4	10	ss	33,5	22,5
12	ss	23,0				
13	m d	23,8				
14	m-st	26,7				
15	s	27,5				
16	m	28,4	11	s	41,8	28,1
17	m-st	29,2	12	ss	43,5	29,3
18	m	29,8				
19	ss	30,2	13	s	44,8	30,1
20	m	31,4	14	s	46,3	31,2
			15	s	47,7	32,1
			16	s	51,5	34,4
			17	ss	60,5	40,7
			18	ss	64,8	43,6

E. THILO und I. SCHULZ [42] gelang die Synthese des Tarbuttits durch Behandeln von Gemischen aus tertiärem Zinkphosphat und Zinkoxid in Gegenwart von Wasser bei 190°C und 12 atü im Autoklaven.

2.4.2.4 Hydrolyse von Zinkhydrogenarsenat

Beim Zinkhydrogenarsenat ging die Hydrolyse wieder bis zum Wagnerit-Typ. Als Endprodukt wurde eine Verbindung mit dem Atomverhältnis $Zn : PO_4 = 2 : 0{,}986$ erhalten, die dem Mineral Adamin $Zn_4(AsO_4)_2(OH)_2$ entspricht.

2.4.3 Versuche zur Darstellung von Kupfer-Calcium- und Zink-Calcium-Mischapatiten

Zwar ist in der Literatur die Darstellung von Zinkhydroxylapatit durch Fällungsreaktion von W. RATHJE [24] beschrieben, doch konnten E. THILO und I. SCHULZ [42] eindeutig feststellen, daß unter den in dieser Arbeit genannten Bedingungen sich kein Zinkapatit bildet, sondern nur tertiäres Zinkphosphat, Zinknatriumphosphat und Zinkoxidhydrat. Die beiden Autoren halten wie der Verfasser der vorliegenden Arbeit die Existenz eines Zinkhydroxylapatites für unwahrscheinlich.

H. ROSSEL [43] untersuchte die Bildung von Kupfer-Calcium- und Zink-Calcium-Mischapatiten, um die Grenzen festzustellen, bis zu denen Kupfer bzw. Zink unter Aufrechterhaltung des Apatitgitters in Calciumhydroxylapatit eingebaut werden können. Durch Zusammensintern der Komponenten gelang ihm dies nicht. Auf nassem Wege allerdings, durch Kochen von Calciumhydroxylapatit mit den schwach salzsauren Lösungen der Metall(II)-chloride konnte er Mischapatite erhalten, deren Analysen ungefähr den Verbindungen $Zn_2Ca_8(PO_4)_6(OH)_2$ bzw. $Cu_3Ca_7(PO_4)_6(OH)_2$ entsprachen.

Bei weiterem Ersatz des Calciums durch Zink bzw. Kupfer brach das Apatitgitter zusammen. Die größere Einbaumöglichkeit des Kupfers gegenüber Zink würde mit dem größeren Ionenradius des Kupfers übereinstimmen. Allerdings können unter diesen Bedingungen eine Adsorption von Ionen und Nebenreaktionen nicht ausgeschlossen werden.

Deshalb wird nun eine Darstellung von Kupfer-Calcium- und Zink-Calcium-Mischapatiten auf trockenem Wege durch Zusammensintern der Komponenten versucht, also etwa die Synthese von $Cu_3Ca_7(PO_4)_6Cl_2$ und $Zn_2Ca_8(PO_4)_6Cl_2$.

Die Versuche müssen wegen der Flüchtigkeit der Metallchloride in Quarzbombenröhrchen unter Luftabschluß durchgeführt werden, da das Kupferchlorid mit dem Luftsauerstoff reagieren würde:

$$2\ CuCl_2 + O_2 = 2\ CuO + 2\ Cl_2$$

Die Darstellung von $Zn_2Ca_8(PO_4)_6Cl_2$ erfolgt durch Glühen des entsprechenden stöchiometrisches Gemenges bei 1000°C nach der Gleichung:

$$Zn_3(PO_4)_2 + 5\ Ca_3(PO_4)_2 + ZnCl_2 + CaCl_2 = 2\ Zn_2Ca_8(PO_4)_6Cl_2$$

Das Pulverdiagramm (Nr. 1151) weist Apatitstruktur auf.

Die Verbindung $Zn_3Ca_7(PO_4)_6Cl_2$ wird nach folgender Reaktionsgleichung synthetisiert:

$$Zn_3(PO_4)_2 + 2\ Ca_3(PO_4)_2 + CaCl_2 = Zn_3Ca_7(PO_4)_6Cl_2$$

Wie aus dem Pulverdiagramm ersichtlich, liegt ein Apatit vor (Film Nr. 1152).

Auch die analoge Kupferverbindung zeigt Apatitstruktur (Film Nr. 1131). Das Produkt wurde auf die entsprechende Weise dargestellt:

$$Cu_3(PO_4)_2 + 2\ Ca_3(PO_4)_2 + CaCl_2 = Cu_3Ca_7(PO_4)_6Cl_2$$

Die Synthese von $Zn_4Ca_6(PO_4)_6Cl_2$ geschah nach der Gleichung:

$$Zn_3(PO_4)_2 + 2\ Ca_3(PO_4)_2 + ZnCl_2 = Zn_4Ca_6(PO_4)_6Cl_2$$

Auch diese Verbindung ist noch ein Apatit (Film Nr. 1155).

Die entsprechende Kupferverbindung $Cu_4Ca_6(PO_4)_6Cl_2$ zeigt ebenfalls Apatitstruktur (Film Nr. 1137). Die Darstellung erfolgte nach:

$$Cu_3(PO_4)_2 + 2\ Ca_3(PO_4)_2 + CuCl_2 = Cu_4Ca_6(PO_4)_6Cl_2$$

Die Verbindung $Zn_5Ca_5(PO_4)_6Cl_2$ wird nach folgender Gleichung gewonnen:

$$3\ Zn_3(PO_4)_2 + 3\ Ca_3(PO_4)_2 + ZnCl_2 + CaCl_2 = 2\ Zn_5Ca_5(PO_4)_6Cl_2$$

Hier ist das Apatitgitter nun zusammengebrochen.

Auch in der analogen Kupferverbindung liegt kein Apatit mehr vor (Film Nr. 1157). Dieses Produkt wurde entsprechend synthetisiert:

$$3\ Cu_3(PO_4)_2 + 3\ Ca_3(PO_4)_2 + CuCl_2 + CaCl_2 = 2\ Cu_5Ca_5(PO_4)_6Cl_2$$

Im Apatit läßt sich also das Calcium durch Zink bzw. Kupfer maximal bis zu 40 Atom-% isomorph ersetzen.

2.5 ÜBER QUECKSILBER(II)-PHOSPHATE

2.5.1 Versuche zur Darstellung von tertiärem Quecksilberphosphat

In der Literatur [44] findet sich ein Hinweis, daß man tertiäres Quecksilberphosphat aus einer Lösung von Quecksilbernitrat mit Natriumphosphat fällen kann.

Beim ersten Versuch zur Darstellung von tertiärem Quecksilberphosphat durch Fällungsreaktion aus einer Quecksilber(II)-chloridlösung bildete sich ein chloridhaltiges Produkt.
In einem weiteren Versuch wurde mit verdünnter Phosphorsäure aus einer Quecksilber(II)-nitratlösung gefällt. Dabei erhielt man ein weißes nitratfreies Produkt, das dem tertiären Phosphat entspricht (gef. $Hg : PO_4 = 1 : 0{,}659$).

Eine Darstellung von tertiärem Quecksilberphosphat wurde noch durch Umsetzung von Quecksilber(II)-oxid mit Phosphorsäure versucht. Mit siedender konzentrierter Phosphorsäure erhielt man eine Lösung, aus der ein farbloses, seidenglänzendes, schön kristallisiertes Produkt (rhombische Plättchen) isoliert wurde, das sich als tertiäres Phosphat erwies (gef. $Hg : PO_4 = 1 : 0{,}665$).
Auf diese Weise konnte also im Gegensatz zur Fällungsreaktion reineres, kristallisiertes tertiäres Quecksilberphosphat erhalten werden.

2.5.2 Versuch einer Darstellung von Quecksilberhydrogenphosphat

Quecksilberhydrogenphosphat ist soweit bekannt nicht beschrieben. Die Darstellung wird durch Umsetzung des kristallinen tertiären Quecksilberphosphats mit Phosphorsaure versucht.

Aus der mit kochender konzentrierter Phosphorsaure erhaltenen Lösung konnte eine Verbindung isoliert werden, deren Analyse zeigt, daß Quecksilberhydrogenphosphat vorliegt (gef. $Hg : PO_4 = 1 : 0{,}988$).

2.5.3 Hydrolyseversuche mit Quecksilberhydrogenphosphat

Beim Arbeiten mit Phosphatpuffer vom p_H-Wert 8,0 färbte sich das Hydrolyseprodukt allmählich rot. Die Hydrolyse war teilweise bis zum Quecksilberoxid fortgeschritten.

Mit Phosphatpuffer vom p_H-Wert 6,0 bei 40°C konnte ein Atomverhältnis von $Hg : PO_4 = 1 : 0{,}707$ nicht unterschritten werden.

2.5.4 Versuche zur Synthese eines Quecksilber-Apatites oder -Wagnerites

a) Bei allen Versuchen zur Darstellung von Quecksilber-Calcium-Mischapatiten im Quarzröhrchen trat Zersetzung in einen rötlichen (Quecksilberoxid?) und grau gefärbten Anteil auf.

b) Eine Darstellung von $Hg_{10}(PO_4)_6Cl_2$ wird durch Zusammensintern der entsprechenden Ausgangsprodukte im Bombenröhrchen bei 1000°C nach folgender Gleichung versucht:

$$3\ Hg_3(PO_4)_2 + HgCl_2 = Hg_{10}(PO_4)_6Cl_2$$

Das Pulverdiagramm (Nr. 1078) zeigt, daß sich kein Apatit gebildet hat.

c) Tertiäres Quecksilberphosphat wird mit der fünfzigfachen Menge Natriumchlorid bei 950°C geschmolzen. Nach dem Lösen des überschüssigen Kochsalzes mit Wasser bleibt kein Rückstand. Unter diesen Bedingungen hat sich das gesamte Quecksilberphosphat verflüchtigt.

d) Tertiäres Quecksilberphosphat wird mit der fünffachen Menge Quecksilber(II)-chlorid im Quarzbombenröhrchen geglüht. Beim Erhitzen auf 800°C trat jedes Mal Explosion der Ampulle ein, wahrscheinlich verursacht durch den hohen Dampfdruck der Quecksilberverbindungen bei dieser Temperatur.
Bei 600°C explodierte das Quarzröhrchen noch nicht, jedoch war bei dieser Temperatur keine Umsetzung erfolgt. Nach Herauslösen des überschüssigen Quecksilberchlorids mit Aceton erhielt man unverändertes tertiäres Quecksilberphosphat zurück.

2.6 KOBALT- UND NICKELPHOSPHATE

2.6.1 Darstellung der tertiären und sekundären Salze

2.6.1.1 Versuche zur Gewinnung von tertiärem Kobaltphosphat

Das 8-Hydrat des tertiären Kobaltphosphats entsteht nach E. BIRK und W. BILTZ [45] beim Fällen von Kobaltsalzlösungen mit Natriumphosphat. Das wasserfreie Produkt soll sich beim Erhitzen des 8-Hydrates auf 200°C bilden.

Bei einem Fällungsversuch entstand ein Produkt, das überwiegend aus Kobalthydrogenphosphat bestand (gef. Co : PO_4 = 1 : 0,943). Bei einem weiteren Versuch, bei dem die Konzentration der Kobaltionen bedeutend erhöht wurde, konnte tertiäres Kobaltphosphat-8-Hydrat erhalten werden (gef. Co : PO_4 = 1 : 0,668). Durch Glühen bei 200°C konnte es noch nicht völlig von seinem Kristallwasser befreit werden, doch durch weiteres Erhitzen auf 600°C wurde wasserfreies tertiäres Kobaltphosphat gewonnen.

2.6.1.2 Versuche zur Darstellung von tertiärem Nickelphosphat

Tertiäres Nickelphosphat-8-Hydrat entsteht nach RAMMELSBERG [46] unabhängig vom Mengenverhältnis der Komponenten durch doppelte Umsetzung von Nickelsalz mit Natriumphosphat als hellgrüner flockiger Niederschlag.

Bei einer Fällung, die analog der Kobaltphosphatfällung durchgeführt wurde, bildete sich ein Produkt mit dem Atomverhältnis Ni : PO_4 = 1 : 0,847 . Es zeigte sich also, daß auch die Nickelphosphatfällung nicht unabhängig von den Konzentrationen

der Ausgangsprodukte ist. Wie bei den meisten dieser tertiären Schwermetallphosphate, die sich nur bei einer hohen Metallionenkonzentration in reiner Form bildeten, entstand auch das tertiäre Nickelphosphat erst bei einer sehr hohen Konzentration der Nickelionen (siehe Abschn. 3.6.1.2). Durch Glühen des gewonnenen 8-Hydrates bei 900°C wurde die wasserfreie Verbindung hergestellt.

2.6.1.3 Darstellung von Kobalthydrogenphosphat

Kobalthydrogenphosphat mit 1,5 Mol Kristallwasser soll nach M.H. DEBRAY [36] beim Kochen der Lösung von Kobaltcarbonat in Phosphorsäure entstehen.

Bei einem ersten Versuch bildete sich ein Produkt (gef. Co : PO_4 = 1 : 1,720), bei dem es sich wahrscheinlich um ein Gemisch aus primärem und sekundärem Phosphat handelt.
In einem weiteren Versuch wurde nach der für Schwermetallhydrogenphosphate bereits erprobten Darstellungsmethode ein Überschuß an Kobaltcarbonat in Phosphorsäure eingetragen. Auf diesem Weg wurde Kobalthydrogenphosphat-2-Hydrat erhalten (gef. Co : PO_4 = 1 : 1,0).

2.6.1.4 Versuch einer Darstellung von Nickelhydrogenphosphat

Die Darstellung von Nickelhydrogenphosphat ist schon öfter, u.a. auch von H. BASSET und W. BEDWELL [35] versucht worden, ohne bis jetzt gelungen zu sein.

Eine Darstellung wird nun ebenfalls nach dem erprobten, einfachen Verfahren durch Eintragen eines Überschusses an Nickelcarbonat in warme halbkonzentrierte Phosphorsaure versucht. Dieses Verfahren führt auch hier zum Erfolg und es kann analog zum Kobalthydrogenphosphat das Dihydrat des Nickelhydrogenphosphates gewonnen werden (gef. Ni : PO_4 = 1 : 1,0).

2.6.2 Hydrolyse-Versuche mit den Hydrogenphosphaten

2.6.2.1 Hydrolyse von Kobalthydrogenphosphat

Bei der Hydrolyse von Kobalthydrogenphosphat-2-Hydrat mit siedendem Wasser bildete sich tertiäres Kobaltphosphat (gef. Co : PO_4 = 1 : 0,663), und zwar wurde hierbei ein neues Hydrat des tertiären Phosphates gewonnen: $Co_3(PO_4)_2.4H_2O$.

Die drei tertiären Kobaltphosphate unterscheiden sich deutlich in ihrer Farbe. Mit abnehmendem Wassergehalt ist eine Farbvertiefung gut zu beobachten. Das 8-Hydrat ist rotviolett gefärbt, das 4-Hydrat blauviolett, während das wasserfreie Produkt eine tief dunkelviolette Farbe aufweist.

2.6.2.2 Hydrolyse von Nickelhydrogenphosphat

Die Hydrolyse von Nickelhydrogenphosphat-2-Hydrat führte mit kochendem Wasser ebenfalls bis zum tertiären Phosphat (gef. Ni : PO_4 = 1 : 0,668), allerdings entstand hier das bekannte 8-Hydrat, das auch durch Fällungsreaktion erhalten wurde.

2.6.3 Versuche zur Synthese von Kobalt-Calcium- und Nickel-Calcium-Mischapatiten

Um die Neigung von Kobalt und Nickel zu einer Apatitbildung zu prüfen, wird untersucht, inwieweit die beiden Metalle in der Lage sind, das Calcium im Apatitgitter isomorph zu ersetzen. Es sollen dabei wieder die Grenzen festgestellt werden, bis zu denen Kobalt bzw. Nickel unter Erhaltung des Apatitgitters eingebaut werden können.

Die Synthese von $Co_2Ca_8(PO_4)_6Cl_2$ erfolgt nach der Gleichung:
$Co_3(PO_4)_2 + 5\ Ca_3(PO_4)_2 + CoCl_2 + CaCl_2 = 2\ Co_2Ca_8(PO_4)_6Cl_2$
Wie aus dem Pulverdiagramm (Nr. 1158) zu ersehen ist, liegt ein Apatit vor.

Auch die analoge Nickelverbindung $Ni_2Ca_8(PO_4)_6Cl_2$ zeigt Apatitstruktur (Film Nr. 1159). Das Produkt wurde auf die entsprechende Weise dargestellt:
$Ni_3(PO_4)_2 + 5\ Ca_3(PO_4)_2 + NiCl_2 + CaCl_2 = 2\ Ni_2Ca_8(PO_4)_6Cl_2$
Die Verbindung $Co_3Ca_7(PO_4)_6Cl_2$ wird nach folgender Reaktionsgleichung dargestellt:
$Co_3(PO_4)_2 + 2\ Ca_3(PO_4)_2 + CaCl_2 = Co_3Ca_7(PO_4)_6Cl_2$
Auch dieses Produkt ist noch ein Apatit, wie aus dem Pulverdiagramm (Nr. 1160) zu ersehen ist.

Die entsprechende Nickelverbindung $Ni_3Ca_7(PO_4)_6Cl_2$ zeigt ebenfalls Apatitstruktur (Film Nr. 1161). Die Synthese erfolgte nach der Gleichung:
$Ni_3(PO_4)_2 + 2\ Ca_3(PO_4)_2 + CaCl_2 = Ni_3Ca_7(PO_4)_6Cl_2$
Die Verbindung $Co_4Ca_6(PO_4)_6Cl_2$ wird nach folgender Reaktionsgleichung gewonnen:
$Co_3(PO_4)_2 + 2\ Ca_3(PO_4)_2 + CoCl_2 = Co_4Ca_6(PO_4)_6Cl_2$
In diesem Produkt ist das Apatitgitter nun zusammengebrochen.

Auch die analoge Nickelverbindung $Ni_4Ca_6(PO_4)_6Cl_2$ zeigt keine Apatitstruktur mehr (Film Nr. 1162). Die Darstellung geschah nach: $Ni_3(PO_4)_2 + 2\ Ca_3(PO_4)_2 + NiCl_2 = Ni_4Ca_6(PO_4)_6Cl_2$

Im Apatit läßt sich also das Calcium durch Kobalt bzw. Nickel maximal bis zu 30 Atom-% isomorph ersetzen.

2.7 VERSUCHE ZUR SYNTHESE VON ERDALKALI-JOD-WAGNERITEN

Die Elemente Calcium und Strontium gehören als Erkalkalimetalle zu den eigentlichen Apatitbildnern. Bei den Erdalkaliapatiten sind fast alle Kombinationen der einzelnen Apatitbestandteile möglich: $Me_{10}(PO_4,AsO_4,VO_4)_6(OH,F,Cl,Br)_2$. R. HARTH [17] konnte durch Umsetzung der tertiären Erdalkalisalze mit den entsprechenden geschmolzenen Halogeniden folgende Apatite synthetisieren:

$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$	$Sr_{10}(PO_4)_6Cl_2$	$Ba_{10}(PO_4)_6Cl_2$
$Ca_{10}(AsO_4)_6Cl_2$	$Sr_{10}(AsO_4)_6Cl_2$	$Ba_{10}(AsO_4)_6Cl_2$
$Ca_{10}(VO_4)_6Cl_2$	$Sr_{10}(VO_4)_6Cl_2$	$Ba_{10}(VO_4)_6Cl_2$
$Ca_{10}(PO_4)_6Br_2$	$Sr_{10}(PO_4)_6Br_2$	$Ba_{10}(PO_4)_6Br_2$
$Ca_{10}(AsO_4)_6Br_2$	$Sr_{10}(AsO_4)_6Br_2$	$Ba_{10}(AsO_4)_6Br_2$
$Ca_{10}(VO_4)_6Br_2$	$Sr_{10}(VO_4)_6Br_2$	

In dieser systematischen Reihe ist lediglich der Barium-Vanadat-Brom-Apatit nicht existent. An seine Stelle tritt der entsprechende Wagnerit-Typ: $Ba_4(VO_4)_2Br_2$.

Erdalkali-Jod-Apatite können sehr wahrscheinlich nicht existieren, da der Ionenradius des Jods dafür zu groß ist. Wie Harth zeigte, treten beim Barium die entsprechenden Wagnerite $Ba_4(PO_4)_2J_2$, $Ba_4(AsO_4)_2J_2$ und $Ba_4(VO_4)_2J_2$ an ihre Stelle. Von den Barium-Wagneriten sind drei untereinander isomorph, wie aus Vergleich der Pulverdiagramme ersichtlich ist, nämlich $Ba_4(VO_4)_2Br_2$, $Ba_4(VO_4)_2J_2$ und $Ba_4(AsO_4)_2J_2$.

In Ergänzung zu diesen Arbeiten wird nun versucht, ob durch Umsetzung der tertiären Salze mit ihren entsprechenden wasserfreien Erdalkalijodiden auch die Calcium- und Strontium-Jod-Wagnerite zugänglich sind.

Calcium- und Strontiumphosphat reagierten nicht mit ihren Jodiden. Auch nach wiederholter Umsetzung waren die erhaltenen Produkte jodidfrei. Es bildeten sich also weder Jod-Wagnerite noch -Apatite. Bei den Arsenaten und Vanadaten dagegen trat Reaktion zu Wagneriten, nicht zu Apatiten ein.

Ähnliche Erscheinungen beobachtete R. HARTH [17] bei der Umsetzung der tertiären Erdalkalisalze mit Natriumjodid. Einige reagierten zu Natriumapatiten ($Ca_4Na(PO_4)_3$, $Ca_4Na(AsO_4)_3$, $Ca_4Na(VO_4)_3$, $Sr_4Na(PO_4)_3$ und $Ba_4Na(PO_4)_3$), während die anderen ($Sr_3(AsO_4)_2$, $Sr_3(VO_4)_2$, $Ba_3(AsO_4)_2$ und $Ba_3(VO_4)_2$) unverändert aus der Schmelze zurückerhalten wurden.

Wie die Analysen zeigen haben sich folgende neue Wagnerit-Typen gebildet:

$Ca_4(AsO_4)_2J_2$ (gef. Ca : AsO_4 : J = 4 : 1,93 : 1,89)
$Ca_4(VO_4)_2J_2$ (gef. Ca : VO_4 : J = 4 : 1,92 : 1,91)
$Sr_4(AsO_4)_2J_2$ (gef. Sr : AsO_4 : J = 4 : 1,94 : 1,89)
$Sr_4(VO_4)_2J_2$ (gef. Sr : VO_4 : J = 4 : 1,95 : 1,92)

Die Pulverdiagramme weisen nur sehr schwache Interferenzen auf, so daß eventuelle Isomorphiebeziehungen nicht eindeutig festgestellt werden konnten.

An dieser Stelle soll eine Zusammenstellung aller Ergebnisse erfolgen, die teils durch R. HARTH [17], teils durch H. HASELBECK durch umsetzung der tertiären Erdalkalisalze mit ihren entsprechenden Halogeniden und mit Natriumhalogeniden gewonnen wurden.

$Ca_3(PO_4)_2$	+ $CaCl_2$	Chlorapatit	$Ca_3(PO_4)_2$	+ NaCl	Chlorapatit
	+ $CaBr_2$	Bromapatit		+ NaBr	Bromapatit
	+ CaJ_2	———		+ NaJ	Natriumapatit
$Ca_3(AsO_4)_2$	+ $CaCl_2$	Chlorapatit	$Ca_3(AsO_4)_2$	+ NaCl	Chlorapatit
	+ $CaBr_2$	Bromapatit		+ NaBr	Bromapatit
	+ CaJ_2	Jodwagnerit		+ NaJ	Natriumapatit
$Ca_3(VO_4)_2$	+ $CaCl_2$	Chlorapatit	$Ca_3(VO_4)_2$	+ NaCl	Chlorapatit
	+ $CaBr_2$	Bromapatit		+ NaBr	Bromapatit
	+ CaJ_2	Jodwagnerit		+ NaJ	Natriumapatit
$Sr_3(PO_4)_2$	+ $SrCl_2$	Chlorapatit	$Sr_3(PO_4)_2$	+ NaCl	Chlorapatit
	+ $SrBr_2$	Bromapatit		+ NaBr	Bromapatit
	+ SrJ_2	———		+ NaJ	Natriumapatit
$Sr_3(AsO_4)_2$	+ $SrCl_2$	Chlorapatit	$Sr_3(AsO_4)_2$	+ NaCl	Chlorapatit
	+ $SrBr_2$	Bromapatit		+ NaBr	Bromapatit
	+ SrJ_2	Jodwagnerit		+ NaJ	———
$Sr_3(VO_4)_2$	+ $SrCl_2$	Chlorapatit	$Sr_3(VO_4)_2$	+ NaCl	Chlorapatit
	+ $SrBr_2$	Bromapatit		+ NaBr	Bromapatit
	+ SrJ_2	Jodwagnerit		+ NaJ	———
$Ba_3(PO_4)_2$	+ $BaCl_2$	Chlorapatit	$Ba_3(PO_4)_2$	+ NaCl	Chlorapatit
	+ $BaBr_2$	Bromapatit		+ NaBr	Bromapatit
	+ BaJ_2	Jodwagnerit		+ NaJ	Natriumapatit
$Ba_3(AsO_4)_2$	+ $BaCl_2$	Chlorapatit	$Ba_3(AsO_4)_2$	+ NaCl	Chlorapatit
	+ $BaBr_2$	Bromapatit		+ NaBr	Bromapatit
	+ BaJ_2	Jodwagnerit		+ NaJ	———
$Ba_3(VO_4)_2$	+ $BaCl_2$	Chlorapatit	$Ba_3(VO_4)_2$	+ NaCl	Chlorapatit
	+ $BaBr_2$	Bromwagnerit		+ NaBr	———
	+ BaJ_2	Jodwagnerit		+ NaJ	———

Zusammenfassend kann man feststellen, daß sich bei den Umsetzungen mit den Chloriden immer Apatite bilden.

Mit den Bromiden entstehen aus den Calcium- und Strontiumsalzen, sowie aus Bariumphosphat und -arsenat ebenfalls immer Apatite. Der einzige Bromwagnerit bildet sich aus Bariumvanadat und Bariumbromid; mit Natriumbromid erfolgt keine Reaktion.

Bei den Umsetzungen mit den Jodiden kann man drei Fälle unterscheiden:

1) Mit den Erdalkalijodiden bilden sich bis auf Calcium- und Strontiumphosphat, die sich nicht umsetzen, immer Jod-Wagnerite.

2) Mit Natriumjodid entstehen bei den Calciumsalzen, sowie beim Strontium- und Bariumphosphat Natriumapatite. Die restlichen Erdalkalisalze reagieren nicht mit Natriumjodid.

3) Keine Umsetzung erfolgt also mit Natriumjodid bei Strontium- und Bariumarsenat und -vanadat, während Calcium- und Strontiumphosphat nicht mit ihren entsprechenden Jodiden reagieren.

3 Experimenteller Teil

3.1 ALLGEMEINES ZU DEN VERWENDETEN GERÄTEN

Die Glühversuche, die zur Vermeidung von Oxydationen in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden, sowie die Entwässerungen der Schwermetallsalze, die in einem Chlorwasserstoffstrom stattfinden müssen, erfolgen in einem Röhrenofen (maximale Temperatur 1000°C), in dem ein Pythagorasrohr steckt und durch das ein Gasstrom geschickt werden kann. Als Schutzgas wird zuerst mit Stickstoff gearbeitet, der zur Entfernung von Sauerstoff durch eine alkalische Natriumdithionitlösung und dann zur Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet wird. Später wird nachgereinigter Stickstoff verwendet, der vor Eintritt in den Röhrenofen durch sehr kleine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschfläschchen geschickt wird. Die Umsetzungsprodukte befinden sich immer in Schiffchen aus Aluminiumoxid (Sinterkorund) und werden langsam von Raumtemperatur auf die gewünschte Reaktionstemperatur hochgeheizt. Zur Erzielung einer möglichst guten Kristallbildung erfolgt die Abkühlung jeweils sehr langsam über einen Zeitraum von mehreren Stunden mit Hilfe eines Regeltransformators. Die Temperaturmessung wird mit einem in das Pythagorasrohr eingeführten Thermoelement (Pt/Pt-Rh) durchgeführt.

Bei der von R. HARTH [22] erprobten Methode zur Apatitdarstellung bzw. bei den Versuchen zur Synthese von Erdalkali-Jod-Wagneriten werden die entsprechenden Reaktionsgemische in einen großen Porzellantiegel eingewogen und in einem Simon-Müller-Tiegelofen auf 950°C erhitzt. Der Tiegel wird im Ofen mit einem Porzellanrohr umgeben, das mit einer Verschlußkappe und mit einem Einleitungsrohr für Stickstoff versehen ist und aus dem mit einer Asbestplatte abgedeckten Ofen herausragt.

Während des Schmelzvorgangs und während der langsamen Abkühlung, die mittels eines vorgeschalteten Schieberheostaten erfolgt, wird zur Verhütung einer Oxydation bzw. zur Zurückdrängung einer Zersetzung (bei den Erdalkalijodiden) trockener Stickstoff über die Reaktionsmasse geleitet.

Das erkaltete Produkt wird am schnellsten und einfachsten aus dem Tiegel durch Zerschlagen desselben entfernt. Allerdings wird dadurch die Substanz mit Porzellansplittern verunreinigt. Es gelingt zwar manchmal durch vorsichtiges Arbeiten die Schmelze stückweise aus dem Tiegel zu schlagen, ohne daß dieser zerspringt. Aber die Mühe lohnt sich nicht, denn die Glasur der Innenwand des Tiegels ist durch die Schmelze so verletzt, daß auf jeden Fall ganze Stücke davon herausbrechen. Es ist also nicht zu verhindern, daß Porzellansplitter in die Reaktionsmasse gelangen. Die Schmelze wird in einem Mörser zerkleinert und mit Wasser möglichst schnell vom überschüssigen Halogenid befreit.

Die analytische Untersuchung der erhaltenen Endprodukte gestaltet sich wegen der erwähnten Verunreinigungen etwas umständlich. Nach Einwaage und Lösen der Substanz wird die Lösung durch einen Glasfiltertiegel gesaugt. Die so entfernten Verunreinigungen werden nach dem Trocknen zurückgewogen.

Die Arbeiten, die in einem geschlossenen System ausgeführt werden, erfolgen in Bombenröhrchen aus Quarzglas, die im Durchschnitt ein Volumen von 2,5 cm^3 aufweisen. Die fein gepulverten, innigen Gemische werden an der Luft in die Quarzampullen eingefüllt. Während sie am Ölpumpenvakuum angeschlossen sind, werden sie abgeschmolzen. Die Bombenröhrchen können, in einem Muffelofen liegend, bis auf 1000°C erhitzt werden. Während des Glühens, manchmal auch erst während des sehr langsamen Abkühlens (über 20 Stunden!) explodierten die Quarzröhrchen öfter, ohne daß dafür eine eindeutige Ursache gefunden wurde.

3.2 ÜBER ZINN(II)-PHOSPHATE UND -ARSENATE

3.2.1 Darstellung der Ausgangsprodukte

3.2.1.1 Zinn(II)-oxid

Nach W. FRAENKEL und K. SNIPISKI [47] werden 55 g $SnCl_2.2H_2O$ in möglichst wenig heißer konzentrierter Salzsäure gelöst. Dazu wird bis zur schwach alkalischen Reaktion Natriumcarbonatlösung gegeben, wobei Zinnhydroxid ausfällt, das in der Flüssigkeit 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt wird. Dabei erfolgt Umwandlung in schwarzblaues Zinn(II)-oxid. Nach mehrmaligem Dekantieren mit destilliertem Wasser wird das Produkt bei 110°C getrocknet.

Ausbeute: 22 g = 67,0 % der Theorie

Beim Lösen in Salzsäure bleibt ein gelblich gefärbter Rückstand (Zinn(IV)-oxid?) zurück.

SnO ber.: 88,12 % Sn(II)

gef.: 81,58 % Sn(II) (in Lösung gegangen)

Nach M. STRAUMANIS und C. STRENK [48] kann der nicht lösliche "weiße Niederschlag (SnO_2?)" durch Abschlämmen entfernt werden. Ein nach Fraenkel und Snipiski gewonnenes Produkt wird nun ungefähr dreißig Mal mit destilliertem Wasser abgeschlämmt und dekantiert. Das Endprodukt löst sich in Salzsäure mit schwacher Opaleszenz.

Ansatz: 60 g $SnCl_2.2H_2O$

Ausbeute: 19,5 g = 54,5 % der Theorie

SnO ber.: 88,12 % Sn(II)

gef.: 87,36 % Sn(II)

3.2.1.2 Zinn(II)-sulfat

In Anlehnung an A. DITTE [49] werden 5 g Zinn(II)-oxid in einem Gemisch von 5 ml konzentrierter Schwefelsäure und 50 ml Wasser gelöst. Von wenig Unlöslichem wird abfiltriert und die farblose Lösung im Vakuum eingedunstet, wobei sich das Zinn(II)-sulfat als rein weiße Verbindung abscheidet.
Ausbeute: 7 g = 87,8 % der Theorie
$SnSO_4$ ber.: 55,27 % Sn(II)
gef.: 54,82 % Sn(II)

3.2.1.3 Zinn(II)-chlorid (wasserfrei)

Die Darstellung des wasserfreien Zinn(II)-chlorids erfolgt nach einem im "BRAUER" [50] angegebenen Verfahren aus dem Dihydrat durch Acetanhydrid:

$$SnCl_2.2H_2O + 2\ (CH_3CO)_2O = SnCl_2 + 4\ CH_3COOH$$

Zu 21 g Acetanhydrid gibt man unter Rühren portionsweise 23 g Zinn(II)-chlorid-2-Hydrat. Die Entwässerung setzt sofort unter starker Warmeentwicklung ein, so daß das Acetanhydrid zeitweilig ins Sieden gerät; gleichzeitig scheidet sich das wasserfreie Salz in feinen weißen Kristallen aus. Nach 2 Stunden wird es abgesaugt, mit trockenem Äther gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ (19 g).

3.2.2 Darstellung von tertiärem Zinnphosphat

a) Eine mit einem Tropfen Eisessig angesäuerte Lösung von 5 g $SnCl_2.2H_2O$ in 50 ml Wasser wird unter Rühren mit einer Lösung von 5 g $Na_2HPO_4.12H_2O$ in 50 ml Wasser versetzt. Der weiße Niederschlag wird mit Wasser chloridfrei gewaschen, mit Aceton nachgewaschen und im Exsiccator über Phosphor(V)-

oxid getrocknet. Das Produkt ist chloridfrei.

$Sn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ Formelgewicht: 600,10

ber.: 59,35 % Sn gef.: 58,55 % Sn
31,65 % PO_4 31,05 % PO_4
Sn : PO_4 = 1 : 0,662

b) Darstellung nach K. JABLCZYNSKI und W. WIECKOWSKI [19]:
Zu einer schwach schwefelsauren Lösung von 10 g $SnSO_4$ in 100 ml Wasser wird bei Raumtemperatur eine 10 %ige Dinatriumhydrogenphosphatlösung getropft. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser ausgewaschen und über Phosphor(V)-oxid getrocknet.

$Sn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ Formelgewicht: 600,10

ber.: 59,35 % Sn gef.: 58,76 % Sn
31,65 % PO_4 31,20 % PO_4
Sn : PO_4 = 1 : 0,663

Durch Glühen des 3-Hydrates unter Stickstoffatmosphäre wird daraus die wasserfreie Verbindung hergestellt.
Ber. Gewichtsverlust: 9,0 %; gef. bei 600°C: 5,3 %
800°C: 8,4 %

3.2.3 Darstellung von Zinnhydrogenphosphat

6 g granuliertes Zinn werden unter zweistündigem Erhitzen bis auf etwa 270°C in 20 ml konzentrierter Phosphorsäure (Dichte 1,7) gelöst. Zu der noch heißen sirupösen Lösung wird gerade so viel Wasser getropft (etwa 10 ml), bis die Abscheidung eines weißen Niederschlages beginnt; dann läßt man allmählich erkalten. Das erhaltene Produkt wird abgesaugt und mit Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser neutrale Reaktion zeigt. Zum Schluß wird mit Aceton nachgewaschen. Die vollständige Trocknung erfolgt im Vacuum-Exsiccator über Phosphor(V)-oxid.

Nach dieser Methode wird immer ein kristallines Produkt (überwiegend "Schiffchen" mit wenigen "Tafeln" vermengt) erhalten, das frei von Diphosphat und von Sn(IV) ist.
Ausbeute: 9,5 g = 87,5 % der Theorie

$SnHPO_4.0,5H_2O$ Formelgewicht: 223,69

ber.: 53,15 % Sn gef.: 52,60 % Sn
42,41 % PO_4 42,20 % PO_4
$Sn : PO_4 = 1 : 1,0$

3.2.4 Darstellung von Zinndiphosphat

Eine 10 %ige Dinatriumdihydrogendiphosphatlösung wird im Überschuß unter Rühren bei Raumtemperatur zu einer schwach essigsauren Lösung von 5 g $SnCl_2.2H_2O$ in 50 ml Wasser getropft, wobei sich ein weißes Produkt abscheidet, das abgesaugt, mit Wasser und Aceton gewaschen und im Exsiccator über Phosphor(V)-oxid getrocknet wird. Nach der Fällung weist die Lösung einen p_H-Wert von 3-4 auf. Aus einem Papierchromatogramm ist zu ersehen, daß reines Diphosphat vorliegt.

$Sn_2P_2O_7$ Formelgewicht: 411,35

ber. 57,70 % Sn gef.: 57,77 % Sn
42,30 % P_2O_7 42,02 % P_2O_7
$Sn : P_2O_7 = 2 : 0,992$

3.2.5 Hydrolyse-Versuche mit Zinnhydrogenphosphat

Hier werden einige Beispiele der durchgeführten Hydrolyseversuche angegeben. Bei allen Versuchen erfolgt eine laufende Kontrolle des p_H-Wertes der Hydrolyselösungen, die bei Bedarf regelmäßig erneuert werden. Dem Bodenkörper werden jeweils kleine Proben zur Analyse entnommen.

3.2.5.1 Vorversuche

a) 10 g $SnHPO_4 . 0,5H_2O$ werden mit 300 ml destilliertem Wasser (p_H = 6) bei Raumtemperatur behandelt.
Nach 16 Tagen wird eine Probe entnommen.
Gef.: 52,67 % Sn
40,55 % PO_4 Sn : PO_4 = 1 : 0,962
Nach weiteren 14 Tagen:
Gef.: 52,87 % Sn
39,90 % PO_4 Sn : PO_4 = 1 : 0,943
Hier wird der Versuch beendet.

b) 3 g $SnHPO_4 . 0,5 H_2O$ werden mit 150 ml destilliertem Wasser (p_H = 6) unter Rühren am Rückfluß gekocht.

Nach	8 Stunden	Lösung:	p_H = 3
"	16 "	"	p_H = 3-4
"	24 "	"	p_H = 4
"	32 "	"	p_H = 5
"	40 "	"	p_H = 5
"	48 "	"	p_H = 5
"	56 "	"	p_H = 5
"	64 "	"	p_H = 5

Hier wird der Versuch abgebrochen, da festgestellt wurde, daß eine teilweise Oxydation zu Sn(IV) eingetreten ist.
Probe, gef.: 41,70 % Sn(II); 9,60 % Sn(IV)
27,25 % PO_4

c) 3 g $SnHPO_4 . 0,5H_2O$ werden mit 150 ml ausgekochtem (luftfreien) destillierten Wasser (p_H = 7) am Rückfluß gekocht. Außerdem wird durch die Lösung ständig ein schwacher Stickstoffstrom geleitet.

Nach	8	Stunden	Lösung:	$p_H = 3$
"	16	"	"	$p_H = 4$
"	24	"	"	$p_H = 5$
"	32	"	"	$p_H = 5$
"	40	"	"	$p_H = 5$
"	48	"	"	$p_H = 5$
"	56	"	"	$p_H = 5$
"	64	"	"	$p_H = 5-6$
"	72	"	"	$p_H = 5-6$
"	80	"	"	$p_H = 6$
"	88	"	"	$p_H = 6$

Hier wird der Versuch beendet. Bei dieser Versuchsanordnung trat ebenfalls allmählich eine teilweise Oxydation ein.
Probe, gef.: 39,05 % Sn(II); 9,97 % Sn(IV)
25,15 % PO_4

d) 5 g $SnHPO_4.0,5H_2O$ werden mit 300 ml Phosphatpuffer vom p_H-Wert 8,0 bei 40°C gerührt.

Nach	8	Stunden	Lösung:	$p_H = 7$
"	16	"	"	$p_H = 7$
"	24	"	"	$p_H = 7-8$
"	32	"	"	$p_H = 7-8$

Der größte Teil des Ausgangsproduktes ist hierbei in Lösung gegangen. In der Losung läßt sich nur Sn(IV) nachweisen.

e) 5 g $SnHPO_4.0,5H_2O$ werden mit 300 ml Phosphatpuffer vom p_H-Wert 11,0 bei 40°C gerührt.
Die Pufferlösung reagiert sofort mit dem Ausgangsprodukt und der p_H-Wert sinkt auf 8.
Probe, gef.: 40,90 % Sn(II); 8,22 % Sn(IV)
33,06 % PO_4
Nach Erneuerung der Pufferlösung löst sich das Produkt bald völlig als Zinn(IV)-komplex auf.

f) 10 g $SnHPO_4.0,5H_2O$ werden mit 250 ml Phosphatpuffer vom p_H-Wert 11,0 bei Raumtemperatur in einer verschlossenen Polyäthylenflasche geschüttelt. Schon nach wenigen Minuten ist eine deutliche Reaktion festzustellen (p_H-Wert sinkt auf 8). Nach dem Absitzen des Hydrolyseproduktes wird jeweils dekantiert und die Pufferlösung erneuert.

Nach	5 Minuten	Lösung:	$p_H = 8$	
"	10 "	"	$p_H = 8$	Probe 1
"	20 "	"	$p_H = 8$	
"	30 "	"	$p_H = 8$	
"	40 "	"	$p_H = 8$	Probe 2
"	50 "	"	$p_H = 8$	
"	60 "	"	$p_H = 8$	
"	70 "	"	$p_H = 8$	
"	80 "	"	$p_H = 8$	
"	90 "	"	$p_H = 8$	
"	100 "	"	$p_H = 11$	
"	110 "	"	$p_H = 11$	Probe 3

Die Proben 1 und 2 sind gelblich, die Probe 3 ist gelb gefärbt, was auf eine Oxydation hinweist.

Probe 1 gef.: 46,94 % Sn(II); 3,20 % Sn(IV)
35,48 % PO_4

Probe 2 gef.: 45,02 % Sn(II); 6,31 % Sn(IV)
33,80 % PO_4

Probe 3 gef.: 55,83 % Sn(II); 7,17 % Sn(IV)
5,56 % PO_4

Die Hydrolyse führt hier zu einem phosphatarmen teilweise oxydierten Produkt.

3.2.5.2 Versuche in einem Schüttelthermostaten

Um eine Oxydation möglichst auszuschließen werden folgende Versuche in verschlossenen Polyäthylenflaschen in einem Schüttelthermostaten (Paraffinölbad) bei 40°C durchgeführt. Die Pufferlösungen werden mit ausgekochtem (luftfreien) destillierten Wasser angesetzt.

a) 20 g $SnHPO_4.0,5H_2O$ werden mit 500 ml Phosphatpuffer vom p_H-Wert 6,0 geschüttelt.

Nach	2 Tagen	Lösung:	p_H = 4-5	Probe 1
"	7 "	"	p_H = 5	
"	14 "	"	p_H = 5-6	Probe 2
"	21 "	"	p_H = 6	
"	35 "	"	p_H = 5-6	Probe 3
"	49 "	"	p_H = 5	
"	70 "	"	p_H = 5-6	Probe 4

Probe 1 gef.: 48,18 % Sn
38,40 % PO_4 Sn : PO_4 = 1 : 0,995
Dies entspricht etwa einem $SnHPO_4.2H_2O$.

Probe 2 gef.: 46,86 % Sn
32,96 % PO_4 Sn : PO_4 = 1 : 0,879

Probe 3 gef.: 47,11 % Sn
31,73 % PO_4 Sn : PO_4 = 1 : 0,841

Probe 4 gef.: 44,10 % Sn
36,78 % PO_4 Sn : PO_4 = 1 : 1,104

Dieses schwankende Atomverhältnis kann nur durch eine Adsorption von Phosphat aus der Pufferlösung an das Hydrolyseprodukt erklärt werden.

b) 20 g $SnHPO_4.0,5H_2O$ werden mit 500 ml Phosphatpuffer vom p_H-Wert 7,0 geschüttelt.

Nach 2 Tagen Lösung: p_H = 3
" 7 " " p_H = 5
" 14 " " p_H = 6-7 Probe 1
" 21 " " p_H = 7
" 35 " " p_H = 6-7 Probe 2
" 49 " " p_H = 6-7 Probe 3
" 70 " " p_H = 7 Probe 4

Probe 1 gef.: 52,62 % Sn
34,95 % PO_4 Sn : PO_4 = 1 : 0,830

Probe 2 gef.: 53,90 % Sn
32,13 % PO_4 Sn : PO_4 = 1 : 0,745

Probe 3 gef.: 52,87 % Sn
35,16 % PO_4 Sn : PO_4 = 1 : 0,831

Probe 4 gef.: 53,06 % Sn
36,05 % PO_4 Sn : PO_4 = 1 : 0,849

c) 20 g $SnHPO_4.0,5H_2O$ werden mit 500 ml Phosphatpuffer vom p_H-Wert 8,0 geschüttelt.

Nach 1 Tag Lösung: p_H = 7 Probe 1
" 2 Tagen " p_H = 7 Probe 2
" 5 " " p_H = 7-8 Probe 3
" 8 " " p_H = 7-8 Probe 4
" 15 " " p_H = 8 Probe 5
" 29 " " p_H = 7-8 Probe 6
" 43 " " p_H = 7-8 Probe 7

Probe 1 gef.: 49,76 % Sn
32,12 % PO_4 Sn : PO_4 = 1 : 0,806

Probe 2 gef.: 51,96 % Sn
32,58 % PO_4 Sn : PO_4 = 1 : 0,783

Probe 3 gef.: 52,30 % Sn
30,90 % PO_4 Sn : PO_4 = 1 : 0,738

Probe 4 gef.: 52,80 % Sn
28,30 % PO_4 Sn : PO_4 = 1 : 0,669

Probe 5 gef.: 51,33 % Sn
34,24 % PO_4 Sn : PO_4 = 1 : 0,833

Probe 6 gef.: 51,67 % Sn
28,90 % PO_4 Sn : PO_4 = 1 : 0,699

Probe 7 gef.: 48,90 % Sn
32,70 % PO_4 Sn : PO_4 = 1 : 0,835

3.2.6 Synthese eines Zinnwagnerites

Ein Gemenge von 0,5 g $Sn_3(PO_4)_2$ mit 2,5 g $SnCl_2$ wird in einem evakuierten Bombenröhrchen aus Quarzglas 5 Stunden auf 900°C erhitzt und langsam abkühlen lassen. Das überschüssige Zinnchlorid wird in Aceton gelöst.

$Sn_4(PO_4)_2Cl_2$ Formelgewicht: 735,67

ber.: 64,54 % Sn
25,82 % PO_4
9,64 % Cl

gef.: 64,35 % Sn
26,61 % PO_4
10,43 % Cl

Sn : PO_4 : Cl = 4 : 2,06 : 2,17

3.2.7 Darstellung von Zinnhydrogenarsenat

20 g $Na_2HAsO_4.7H_2O$ werden in 40 ml Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert und unter Rühren tropfenweise mit einer schwach essigsauren Lösung von 10 g $SnCl_2.2H_2O$ in 100 ml Wasser versetzt. Der voluminöse Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und Aceton gewaschen und über Phosphor(V)-oxid getrocknet. Das Produkt ist chloridfrei.

$SnHAsO_4.0,5\ H_2O$ Formelgewicht: 267,62

ber.: 44,20 % Sn
51,96 % AsO_4

gef. 44,61 % Sn
52,10 % AsO_4

Sn : AsO_4 = 1 : 1,0

3.3 ÜBER MANGAN(II)-PHOSPHATE UND -ARSENATE

3.3.1 Manganphosphate

3.3.1.1 Darstellung von tertiärem Manganphosphat

15 g $MnSO_4.4H_2O$ werden in 200 ml Wasser gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise unter Rühren mit einem Überschuß einer Lösung von 10 g $(NH_4)_2HPO_4$ in 100 ml Wasser versetzt. Es fällt eine schwach rosa gefärbte gallertartige Verbindung aus, die sulfatfrei gewaschen und im Vacuumexsiccator über Phosphor(V)-oxid getrocknet wird.

$Mn_3(PO_4)_2.7H_2O$ Formelgewicht: 480,86

ber.: 34,27 % Mn gef.: 34,01 % Mn
39,50 % PO_4 39,32 % PO_4
$Mn : PO_4 = 1 : 0,667$

Zur Gewinnung der wasserfreien Verbindung wird das 7-Hydrat in einem Strom von nachgereinigtem Stickstoff bei 1000°C geglüht.
Ber. Gewichtsverlust: 26,16 %; gef.: 26,31 %.

3.3.1.2 Versuche zur Synthese von Mangan-Phosphat-Apatiten und -Wagneriten

a) Eine Mischung von 0,25 g $Mn_3(PO_4)_2$ mit 1,25 g $MnCl_2$ wird in einem evakuierten Quarzbombenröhrchen 5 Stunden auf 800°C erhitzt und dann langsam abkühlen lassen. Die rosafarbene Schmelze wird zur Entfernung des überschüssigen Manganchlorids mit Methanol behandelt.

$Mn_4(PO_4)_2Cl_2$ Formelgewicht: 480,59

ber.:		gef.:	
45,72 %	Mn	45,98 %	Mn
39,52 %	PO_4	39,22 %	PO_4
14,76 %	Cl	15,06 %	Cl

Mn : PO_4 : Cl = 4 : 1,97 : 2,03

b) Ein Gemenge von 0,25 g $Mn_3(PO_4)_2$ und 1,25 g $MnBr_2$ wird im evakuierten Quarzröhrchen 5 Stunden bei 800°C geglüht.

$Mn_4(PO_4)_2Br_2$ Formelgewicht: 569,51

ber.:		gef.:	
38,58 %	Mn	38,60 %	Mn
33,35 %	PO_4	33,82 %	PO_4
28,07 %	Br	27,54 %	Br

Mn : PO_4 : Br = 4 : 2,02 : 1,96

c) 0,5 g $Mn_3(PO_4)_2$ wird mit 25 g NaCl bei 950°C geschmolzen. Zur Verhütung einer Oxydation wird Stickstoff über die Reaktionsmasse geleitet. Der Überschuß an Natriumchlorid wird mit Wasser entfernt.

$Mn_4Na(PO_4)_3$ Formelgewicht: 527,66

ber.:		gef.:	
41,65 %	Mn	42,54 %	Mn
4,35 %	Na	4,70 %	Na
54,00 %	PO_4	52,35 %	PO_4

Mn : Na : PO_4 = 4 : 1,05 : 2,85

d) Eine Mischung von 0,5 g $Mn_3(PO_4)_2$ mit 25 g NaBr wird in einer Stickstoffatmosphäre bei 950°C geglüht.

$Mn_4Na(PO_4)_3$ Formelgewicht 527,66

ber.:		gef.:	
41,65 %	Mn	42,08 %	Mn
4,35 %	Na	5,11 %	Na
54,00 %	PO_4	52,86 %	PO_4

Mn : Na : PO_4 = 4 : 1,16 : 2,90

3.3.2 Manganarsenate

3.3.2.1 Versuche zur Gewinnung von tertiärem Manganarsenat

a) Zu einer Lösung von 20 g $MnCl_2.4H_2O$ in 100 ml Wasser wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine essigsaure Lösung von 5 g $Na_2HAsO_4.7H_2O$ in 50 ml Wasser getropft. Es fällt ein schwach rosa gefärbtes, gallertartiges Produkt aus, das über Nacht in der Lösung stehen bleibt. Es wird mit Wasser und Methanol gewaschen und über Phosphor(V)-oxid getrocknet.

Gef.: 25,77 % Mn
31,64 % AsO_4 Mn : AsO_4 = 1 : 0,486

b) Zu einer Lösung von 20 g $MnCl_2.4H_2O$ in 100 ml Wasser wird eine essigsaure Lösung von 20 g $Na_2HAsO_4.7H_2O$ in 100 ml Wasser getropft.

Gef.: 26,34 % Mn
36,13 % AsO_4 Mn : AsO_4 = 1 : 0,542

c) Zu einer mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung von 50 g $Na_2HAsO_4.7H_2O$ in 200 ml Wasser, wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 10 g $MnCl_2.4H_2O$ in 100 ml Wasser getropft. Der ausgefallene, voluminöse Niederschlag wird über Nacht absitzen lassen.

Gef.: 22,52 % Mn
48,88 % AsO_4 Mn : AsO_4 = 1 : 0,858

d) Zu einer essigsauren Lösung von 15 g $Na_2HAsO_4.7H_2O$ in 150 ml Wasser wird eine Lösung von 5 g $MnCl_2.4H_2O$ in 50 ml Wasser getropft. Das Fällungsprodukt wird mit Wasser und Methanol gewaschen und im Exsiccator über Phosphor(V)-oxid getrocknet.

Gef.: 25,97 % Mn
61,14 % AsO_4 Mn : AsO_4 = 1 : 0,931

e) Zu einer Lösung von 5 g $Na_2HAsO_4.7H_2O$ in 100 ml Wasser wird unter Rühren eine Lösung von 20 g $MnCl_2.4H_2O$ in 100 ml Wasser getropft.

Gef.: 27,01 % Mn
58,30 % AsO_4 Mn : AsO_4 = 1 : 0,854

3.3.2.2 Darstellung von Manganhydrogenarsenat

In heiße Arsensäure der Dichte 1,0 wird ein Überschuß an Mangancarbonat eingetragen, von Unlöslichem abfiltriert und die rot gefärbte Lösung auf dem Wasserbad eingedunstet, wobei sich schon bald eine fast farblose Verbindung in verfilzten Kriställchen abscheidet. Das Produkt wird mit Wasser und Aceton gewaschen und im Vacuumexsiccator über Phosphor(V)-oxid getrocknet.

$MnHAsO_4.H_2O$ Formelgewicht: 212,86

ber.: 25,81 % Mn
65,26 % AsO_4

gef.: 26,00 % Mn
64,94 % AsO_4
Mn : AsO_4 = 1 : 0,987

3.3.2.3 Hydrolyseversuche mit Manganhydrogenarsenat

a) 2 g $MnHAsO_4.H_2O$ werden mit 150 ml destilliertem Wasser (p_H = 6) am Rückfluß erhitzt.

Nach 8 Stunden Lösung: p_H = 4-5
" 16 " " p_H = 6

$Mn_3(AsO_4)_2.2MnHAsO_4.4H_2O$ Formelgewicht: 904,37

ber.: 30,37 % Mn
61,44 % AsO_4

gef.: 30,48 % Mn
61,00 % AsO_4
Mn : AsO_4 = 5 : 3,955

b) 2 g $MnHAsO_4.H_2O$ werden mit 150 ml Natriumacetatpufferlösung (p_H = 7,5), die zur Verhütung einer Oxydation mit einem Tropfen Hydrazin-Hydrat versetzt und damit auf einen p_H-Wert von 9,0 gebracht wird, am Rückfluß gekocht.

Nach 6 Stunden Lösung: p_H = 5
" 14 " " p_H = 8
" 22 " " p_H = 8

$Mn_3(AsO_4)_2.2MnHAsO_4.4H_2O$ Formelgewicht: 904,37

ber.: 30,37 % Mn
61,44 % AsO_4

gef.: 30,38 % Mn
61,91 % AsO_4
Mn : AsO_4 = 5 : 4,03

3.4 KUPFER- UND ZINKPHOSPHATE UND -ARSENATE

3.4.1 Darstellung der sekundären und tertiären Phosphate und Arsenate

3.4.1.1 Darstellung von Kupferhydrogenphosphat

a) Darstellung in Anlehnung an H. BASSET und W. BEDWELL [35]:
62 g $CuCO_3.Cu(OH)_2$ werden in ein Gemisch von 135 g konzentrierter Phosphorsäure und 200 ml Wasser eingetragen und unter Rühren insgesamt 40 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Das gebildete, blau gefärbte Produkt wird abgesaugt, mit Wasser und Methanol gewaschen und über Phosphor(V)-oxid getrocknet.
Ausbeute: 67 g = 67,3 % der Theorie

$CuHPO_4.H_2O$ Formelgewicht: 177,57

ber.: 35,80 % Cu gef. 35,90 % Cu
53,50 % PO_4 53,70 % PO_4
$Cu : PO_4 = 1 : 1,0$

b) Einfache Methode zur Gewinnung von Kupferhydrogenphosphat:
In ein Gemisch von 100 ml konzentrierter Phosphorsäure und 200 ml Wasser werden 50 g $CuCO_3.Cu(OH)_2$ portionsweise eingetragen. Von wenig Unlöslichem wird abfiltriert und die blau gefärbte Lösung auf dem Wasserbad eingedunstet, wobei sich ein hellblau gefärbtes Produkt abscheidet.

$CuHPO_4.H_2O$ Formelgewicht: 177,57

ber.: 35,80 % Cu gef.: 35,68 % Cu
53,50 % PO_4 53,28 % PO_4
$Cu : PO_4 = 1 : 1,0$

3.4.1.2 Versuche zur Darstellung von tertiärem Kupferphosphat

a) Zu einer Lösung von 15 g $CuSO_4.5H_2O$ in 100 ml Wasser wird unter Rühren eine schwach essigsaure Lösung von 5 g $(NH_4)_2HPO_4$ in 100 ml Wasser getropft.

Gef. 43,10 % Cu
47,85 % PO_4 $\quad Cu : PO_4 = 5 : 3,72$

(siehe Abschn. 2.4.1.2).

b) Zu einer Lösung von 50 g $CuSO_4.5H_2O$ in 200 ml Wasser wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine schwach essigsaure Lösung von 5 g $(NH_4)_2HPO_4$ in 100 ml Wasser getropft. Das Fällungsprodukt wird sulfatfrei gewaschen und im Vacuumexsiccator über Phosphor(V)-oxid getrocknet.

$Cu_3(PO_4)_2.3H_2O$ $\quad$ Formelgewicht: 434,72

ber.: 43.87 % Cu $\quad$ gef.: 44,13 % Cu
43,70 % PO_4 $\quad$ 43,82 % PO_4
$Cu : PO_4 = 1 : 0,664$

Das wasserfreie Produkt wird durch Glühen des 3-Hydrates gewonnen.
Ber. Glühverlust: 12,4 %; gef. bei 800°C: 10,5 %
1000°C: 11,4 %

3.4.1.3 Darstellung von Kupferhydrogenarsenat

In ein Gemisch von 50 ml Orthoarsensäure (Dichte 2,0) und 200 ml Wasser werden 35 g $CuCO_3.Cu(OH)_2$ eingetragen. Von Unlöslichem wird abfiltriert und die saure, blaugrün gefärbte Lösung auf dem Wasserbad eingedunstet, wobei sich blaßgrün gefärbte Kristalle abscheiden.

$CuHAsO_4.H_2O$ Formelgewicht: 221,50

ber.: 28,69 % Cu
62,69 % AsO_4

gef.: 28,62 % Cu
62,34 % AsO_4
Cu : AsO_4 = 1 : 0,996

3.4.1.4 Darstellung von Zinkhydrogenphosphat

a) 13 g Zinkgranalien werden mit 35 ml heißer konzentrierter Phosphorsäure behandelt. Schon vor der vollkommenen Lösung des Zinks beginnt die Abscheidung eines weißen Produktes. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einer weißen Masse. Die nicht gelösten Zinkreste werden ausgelesen und das Produkt mit Wasser und Aceton gewaschen. Die vollkommene Trocknung erfolgt im Exsiccator über Phosphor(V)-oxid.

$ZnHPO_4$ Formelgewicht: 161,37

ber. 40,52 % Zn
58,86 % PO_4

gef.: 40,36 % Zn
58,89 % PO_4
Zn : PO_4 = 1 : 1,0

b) 30 g granuliertes Zink werden in 150 ml siedender konzentrierter Phosphorsäure gelöst. In die noch heiße Lösung wird so lange Wasser eingetropft, bis die Abscheidung einer farblosen Verbindung erfolgt. Nach dem Erkalten wird das Produkt abgesaugt, mit Wasser und Aceton gewaschen und über Phosphor(V oxid getrocknet.

$ZnHPO_4.H_2O$ Formelgewicht: 179,39

ber.: 36,45 % Zn
52,95 % PO_4

gef.: 36,00 % Zn
52,20 % PO_4
Zn : PO_4 = 1 : 1,0

3.4.1.5 Darstellung von tertiärem Zinkphosphat

Zu einer Lösung von 10 g $ZnSO_4.7H_2O$ in 100 ml Wasser wird eine Lösung von 5 g $(NH_4)_2HPO_4$ in 50 ml Wasser getropft.

$Zn_3(PO_4)_2.4H_2O$ Formelgewicht: 458,16

ber.: 42,81 % Zn gef.: 42,93 % Zn
41,46 % PO_4 41,15 % PO_4
Zn : PO_4 = 1 : 0,660

Das wasserfreie Produkt wird durch Glühen des 4-Hydrates erhalten.
Ber. Gewichtsverlust: 15,7 %; gef.: 14,9 %.

3.4.1.6 Darstellung von Zinkhydrogenarsenat

Zu einer Lösung von 20 g $ZnSO_4.7H_2O$ in 100 ml Wasser wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine mit Salzsäure neutralisierte Lösung von 20 g $Na_2HAsO_4.7H_2O$ in 100 ml Wasser getropft. Es scheidet sich eine farblose Gallerte ab, die durch Erhitzen auf dem Wasserbad langsam eingetrocknet wird. Das Produkt wird sulfatfrei gewaschen und im Vacuumexsiccator über Phosphor(V)-oxid getrocknet.

$ZnHAsO_4.H_2O$ Formelgewicht: 223,31

ber.: 29,28 % Zn gef.: 29,31 % Zn
62,21 % AsO_4 61,66 % AsO_4
Zn : AsO_4 = 1 : 0,990

3.4.2 Hydrolyse-Versuche mit den Hydrogensalzen des Kupfers und Zinks

3.4.2.1 Hydrolyse von Kupferhydrogenphosphat

a) 3 g $CuHPO_4.H_2O$ werden mit 150 ml destilliertem Wasser (p_H = 6) unter Rühren am Rückfluß gekocht. Das blaue Ausgangsprodukt färbt sich alsbald grün.

Nach 8 Stunden Lösung: p_H = 2
" 16 " " p_H = 6
" 24 " " p_H = 6
" 32 " " p_H = 6

$Cu_3(PO_4)_2.Cu(OH)_2.H_2O$ Formelgewicht: 496,28

ber.: 52,50 % Cu gef.: 52,10 % Cu
39,22 % PO_4 39,10 % PO_4
$Cu : PO_4 = 2 : 1,0$

Ber. Glühverlust: 7,3 %; gef. bei 800°C: 5,8 %.

b) 3 g $CuHPO_4.H_2O$ (tiefblau) werden mit 150 ml destilliertem Wasser (p_H = 6) bei Raumtemperatur gerührt.

Nach 8 Stunden Lösung: p_H = 4 Probe 1 hellblau
" 16 " " p_H = 4
" 24 " " p_H = 4 Probe 2 grünblau
" 32 " " p_H = 5
" 40 " " p_H = 6
" 48 " " p_H = 6 Probe 3 grün

Probe 1 gef.: 37,98 % Cu
50,36 % PO_4 $Cu : PO_4 = 1 : 0,887$

Probe 2 gef.: 45,10 % Cu
44,36 % PO_4 $Cu : PO_4 = 1 : 0,658$

Probe 3 gef.: 49,90 % Cu
37,60 % PO_4 $Cu : PO_4 = 1 : 0,504$

$Cu_3(PO_4)_2.Cu(OH)_2.2H_2O$ (Tagilit) Formelgewicht: 514,29

ber.: 50,60 % Cu gef.: 49,90 % Cu
37,80 % PO_4 37,60 % PO_4
Cu : PO_4 = 2 : 1,0

Ber. Glühverlust: 10,5 %; gef.: 12,2 %.

3.4.2.2 Hydrolyse von Kupferhydrogenarsenat

3 g $CuHAsO_4.H_2O$ werden mit 150 ml destilliertem Wasser (p_H = 6) am Rückfluß erhitzt.

Nach 8 Stunden Lösung: p_H = 2
" 16 " " p_H = 6
" 24 " " p_H = 6
" 32 " " p_H = 6

$Cu_4(AsO_4)_2(OH)_2$ (Olivenit) Formelgewicht: 566,12

ber.: 44,92 % Cu gef. 45,10 % Cu
49,08 % AsO_4 48,82 % AsO_4
Cu : AsO_4 = 2 : 1,0

3.4.2.3 Hydrolyse von Zinkhydrogenphosphat

3 g $ZnHPO_4.H_2O$ werden mit 150 ml siedendem destillierten Wasser (p_H = 6) behandelt.

Nach 8 Stunden Lösung: p_H = 5
" 16 " " p_H = 5-6
" 24 " " p_H = 6
" 32 " " p_H = 6
" 40 " " p_H = 6
" 48 " " p_H = 6

Gef.: 37,72 % Zn
50,95 % PO_4 Zn : PO_4 = 1 : 0,929

3.4.2.4 Hydrolyse von Zinkhydrogenarsenat

5 g $ZnHAsO_4.H_2O$ werden unter Rühren mit 150 ml destilliertem Wasser ($p_H = 6$) am Rückfluß gekocht.

Nach	8 Stunden	Lösung:	$p_H = 3$	
"	16 "	"	$p_H = 3$	Probe 1
"	24 "	"	$p_H = 4$	
"	32 "	"	$p_H = 5$	
"	40 "	"	$p_H = 5$	
"	48 "	"	$p_H = 6$	
"	56 "	"	$p_H = 6$	
"	64 "	"	$p_H = 6$	Probe 2

Probe 1 gef.: 35,11 % Zn
56,84 % AsO_4 $Zn : AsO_4 = 1 : 0,762$

Probe 2 gef.: 45,93 % Zn
48,11 % AsO_4 $Zn : AsO_4 = 1 : 0,493$

$Zn_4(AsO_4)_2(OH)_2$ (Adamin) Formelgewicht: 573,36

ber.: 45,61 % Zn
48,46 % AsO_4

gef. 45,93 % Zn
48,11 % AsO_4
$Zn : AsO_4 = 2 : 0,986$

3.5 QUECKSILBERPHOSPHATE

3.5.1 Darstellung von tertiärem Quecksilberphosphat

a) Zu einer Lösung von 5 g $Hg(NO_3)_2$ in 100 ml Wasser wird unter Rühren ein Überschuß an verdünnter Phosphorsäure (5 ml konzentrierte Phosphorsäure in 20 ml Wasser) getropft, wobei sich ein weißes Produkt abscheidet, das mit Wasser gewaschen und über Phosphor(V)-oxid getrocknet wird. Die Verbindung erweist sich als nitratfrei.

$Hg_3(PO_4)_2$ Formelgewicht: 791,79

ber.: 76,00 % Hg
24,00 % PO_4

gef.: 75,90 % Hg
23,68 % PO_4
Hg : PO_4 = 1 : 0,659

b) 60 g Quecksilber(II)-oxid werden in 250 ml konzentrierter Phosphorsäure suspendiert und zum Sieden erhitzt. Schon nach einigen Minuten ist eine klare Lösung entstanden, in die noch heiß soviel Wasser getropft wird, bis die Abscheidung eines farblosen Niederschlages beginnt. Nach dem Erkalten wird das Produkt abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Die Trocknung erfolgt im Vacuumexsiccator über Phosphor(V)-oxid. Es wird eine seidenglänzende, schön kristallisierte (rhombische Plättchen) Verbindung erhalten.
Ausbeute: 68 g = 93,0 % der Theorie

$Hg_3(PO_4)_2$ Formelgewicht: 791,79

ber.: 76,00 % Hg
24,00 % PO_4

gef.: 75,58 % Hg
23,80 % PO_4
Hg : PO_4 = 1 : 0,665

3.5.2 Darstellung von Quecksilberhydrogenphosphat

10 g $Hg_3(PO_4)_2$ werden in 100 ml konzentrierter Phosphorsäure aufgeschlämmt und zum Sieden erhitzt. Nach etwa 1 1/2 Stunden hat sich das Phosphat klar gelöst. Durch Zugabe von Methanol, das in die noch heiße Lösung getropft wird, kann eine Ausfällung erzielt werden. Nach dem Erkalten wird das Produkt abgesaugt, mit Wasser und Aceton gewaschen und über Phosphor(V)-oxid getrocknet.

Ausbeute: 8 g = 92,6 % der Theorie

$HgHPO_4$ Formelgewicht: 296,60

ber.: 67,64 % Hg
32,02 % PO_4

gef.: 68,14 % Hg
31,90 % PO_4

Hg : PO_4 = 1 : 0,988

3.5.3 Hydrolyseversuch mit Quecksilberhydrogenphosphat

15 g $HgHPO_4$ werden mit 500 ml Phosphatpuffer vom p_H = 6,0 bei 40°C geschüttelt.

Nach	4 Tagen	Lösung:	p_H = 5	Probe 1
"	6 "	"	p_H = 6	
"	13 "	"	p_H = 5-6	Probe 2
"	27 "	"	p_H = 5-6	
"	58 "	"	p_H = 6	Probe 3

Probe 1 gef.: 68,58 % Hg
27,70 % PO_4 Hg : PO_4 = 1 : 0,853

Probe 2 gef.: 68,70 % Hg
27,68 % PO_4 Hg : PO_4 = 1 : 0,851

Probe 3 gef.: 72,40 % Hg
24,16 % PO_4 Hg : PO_4 = 1 : 0,707

3.6 KOBALT- UND NICKELPHOSPHATE

3.6.1 Darstellung der tertiären und sekundären Phosphate

3.6.1.1 Darstellung von tertiärem Kobaltphosphat

Zu einer Lösung von 50 g $CoCl_2.6H_2O$ in 250 ml Wasser wird unter Rühren eine schwach essigsaure Lösung von 5 g $(NH_4)_2HPO_4$ in 100 ml Wasser getropft. Der Niederschlag wird über Nacht absitzen lassen, abgesaugt, mit Wasser chloridfrei gewaschen und im Exsiccator über Phosphor(V)-oxid getrocknet.

$Co_3(PO_4)_2.8H_2O$ Formelgewicht: 510,91

ber.: 34,61 % Co gef.: 34,74 % Co
37,18 % PO_4 37,43 % PO_4
Co : PO_4 = 1 : 0,668

Die wasserfreie Verbindung wird durch Glühen des 8-Hydrates dargestellt, wobei ein Farbwechsel von Rotviolett nach tief Dunkelviolett erfolgt.
Ber. Glühverlust: 28,20 %; gef. bei 200°C: 23,15 %
600°C: 28,20 %

3.6.1.2 Darstellung von tertiärem Nickelphosphat

Zu einer Lösung von 100 g $NiCl_2.6H_2O$ in 100 ml Wasser wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine schwach essigsaure Lösung von 5 g $(NH_4)_2HPO_4$ in 100 ml Wasser getropft. Der abgeschiedene, hellgrün gefärbte Niederschlag wird über Nacht in der Lösung stehen gelassen, abgesaugt, chloridfrei gewaschen und im Vacuumexsiccator über Phosphor(V)-oxid getrocknet.

$Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ Formelgewicht: 510,10

ber.: 34,51 % Ni gef.: 34,44 % Ni
37,24 % PO_4 37,54 % PO_4
Ni : PO_4 = 1 : 0,673

Das wasserfreie Produkt wird durch Glühen des 8-Hydrates erhalten; dabei erfolgt ein Farbwechsel von Grün nach Gelb. Ber. Gewichtsverlust: 28,25 %; gef. bei 800°C: 27,55 %

3.6.1.3 Darstellung von Kobalthydrogenphosphat

In eine Mischung von Phosphorsäure der Dichte 1,7 und Wasser im Volumenverhältnis 1 : 1 wird ein Überschuß an Kobaltcarbonat eingetragen. Die filtrierte Lösung wird auf dem Wasserbad eingedunstet, wobei sich ein violetter Niederschlag abscheidet.

$CoHPO_4 \cdot 2H_2O$ Formelgewicht: 190,96

ber.: 31,58 % Co gef.: 31,84 % Co
50,90 % PO_4 51,40 % PO_4
Co : PO_4 = 1 : 1,0

3.6.1.4 Darstellung von Nickelhydrogenphosphat

In ein erwärmtes Gemisch von Phosphorsäure der Dichte 1,7 mit Wasser im Volumenverhältnis 1 : 1 wird ein Überschuß an Nickelcarbonat eingetragen und die filtrierte Lösung wird auf dem Wasserbad eingedunstet. Schon beim Filtrieren beginnt langsam die Abscheidung einer grün gefärbten Verbindung, die mit Wasser und Aceton gewaschen und über Phosphor(V)-oxid getrocknet wird.

$NiHPO_4 \cdot 2H_2O$ Formelgewicht: 190,71

ber.: 30,78 % Ni gef.: 30,40 % Ni
49,81 % PO_4 49,35 % PO_4
Ni : PO_4 = 1 : 1,0

3.6.2. Hydrolyse-Versuche mit den Hydrogenphosphaten

3.6.2.1 Hydrolyse von Kobalthydrogenphosphat

3 g $CoHPO_4.2H_2O$ werden mit 150 ml destilliertem Wasser (p_H = 6) am Rückfluß gekocht, wobei die rotviolette Farbe des Ausgangsproduktes schon bald nach Blauviolett wechselt. Ein kleiner Teil des Ausgangsproduktes geht in Lösung (rosa gefärbt).

Nach 8 Stunden Lösung: p_H = 4
" 16 " " p_H = 5-6
" 24 " " p_H = 6

$Co_3(PO_4)_2.4H_2O$ Formelgewicht: 438,84

ber.: 40,29 % Co gef.: 40,38 % Co
43,29 % PO_4 43,11 % PO_4
Co : PO_4 = 1 : 0,662

Ber. Gewichtsverlust: 16,42 %; gef. bei 600°C: 16,07 %

3.6.2.2 Hydrolyse von Nickelhydrogenphosphat

3 g $NiHPO_4.2H_2O$ werden mit 150 ml siedendem destillierten Wasser (p_H = 6) behandelt.

Nach 8 Stunden Lösung: p_H = 4-5
" 16 " " p_H = 5-6
" 24 " " p_H = 6

$Ni_3(PO_4)_2.8H_2O$ Formelgewicht: 510,10

ber.: 34,51 % Ni gef.: 34.58 % Ni
37,24 % PO_4 37,41 % PO_4
Ni : PO_4 = 1 : 0,668

3.7 VERSUCHE ZUR SYNTHESE VON CALCIUM- UND STRONTIUM-JOD-WAGNERITEN

3.7.1 Darstellung der Ausgangsprodukte

Calcium- und Strontium-Jodid werden durch Neutralisation von Jodwasserstoffsäure mit einem Überschuß des jeweiligen Carbonates dargestellt. Nach dem Abfiltrieren wird die Lösung auf dem Wasserbad eingedunstet. Die Rückstände werden im Ölpumpenvakuum über Phosphor(V)-oxid getrocknet.

Die zu den Umsetzungen benötigten tertiären Erdalkalisalze werden auf trockenem Wege hergestellt. Die entsprechenden Ausgangsprodukte werden jeweils im stöchiometrischen Ansatz innig miteinander vermengt und 2 Stunden lang bei 1000°C zusammengesintert. Die erhaltenen Produkte werden pulverisiert und nochmals 2 Stunden bei 1000°C geglüht. Die Vollständigkeit der Reaktionen wird durch Überprüfen der Gewichtsverluste kontrolliert.

a) Tertiäres Calciumphosphat

$$Ca_2P_2O_7 + CaCO_3 = Ca_3(PO_4)_2 + CO_2$$

Ber. Gewichtsverlust: 12,4 %; gef.: 12,3 %

b) Tertiäres Calciumarsenat

$$3\ CaCO_3 + 2\ (NH_4)_2HAsO_4 = Ca_3(AsO_4)_2 + 4\ NH_3 + 3\ CO_2 + 3H_2O$$

Ber. Gewichtsverlust: 38,9 %; gef.: 39,4 %

c) Tertiäres Calciumvanadat

$$3\ CaCO_3 + V_2O_5 = Ca_3(VO_4)_2 + 3\ CO_2$$

Ber. Gewichtsverlust: 27,4 %; gef. 27,5 %

d) Tertiäres Strontiumphosphat

$$2\ SrHPO_4 + SrCO_3 = Sr_3(PO_4)_2 + CO_2 + H_2O$$

Ber. Gewichtsverlust: 11,6 %; gef.: 11,9 %

e) Tertiäres Strontiumarsenat

$$2\ SrHAsO_4 + SrCO_3 = Sr_3(AsO_4)_2 + CO_2 + H_2O$$

Ber. Gewichtsverlust: 10,0 %; gef.: 10,4 %

f) Tertiäres Strontiumvanadat

$$3\ SrCO_3 + V_2O_5 = Sr_3(VO_4)_2 + 3\ CO_2$$

Ber. Gewichtsverlust: 21,1 %; gef. 21,25 %

Strontiumhydrogenphosphat und -arsenat

Die Strontiumhydrogensalze werden nach A. de SCHULTEN [51] aus verdünnter wäßriger Lösung von Strontiumchlorid und Dinatriumhydrogenphosphat bzw. Dinatriumhydrogenarsenat durch Fällung mit verdünntem Ammoniak bei Wasserbadtemperatur in kristalliner Form abgeschieden. Diese Methode ist zwar etwas langwierig, aber man erhält sehr reine Präparate.

3.7.2 Umsetzung der tertiären Salze mit ihren Jodiden

Die tertiären Calcium- und Strontiumsalze werden mit ihren entsprechenden wasserfreien Jodiden im Gewichtsverhältnis 1 : 5 bei 950°C verschmolzen. Um die Zersetzung der hydrolyseempfindlichen Erdalkalijodide zurückzudrängen, werden die Schmelzen in Röhrentiegeln ausgeführt, in die bis zum Erkalten trockener Stickstoff geleitet wird. Die gepulverten Reaktionsprodukte werden mit Methanol ausgelaugt und jodidfrei gewaschen.

a) $Ca_3(PO_4)_2 + CaJ_2$

$Ca_3(PO_4)_2$ ber.: 38,76 % Ca
61,24 % PO_4

gef.: 39,03 % Ca
61,01 % PO_4
Ca : PO_4 = 1 : 0,660

b) $Ca_3(AsO_4)_2 + CaJ_2$

$Ca_4(AsO_4)_2J_2$ Formelgewicht: 691,98

ber.: 23,17 % Ca
40,15 % AsO_4
36,68 % J

gef.: 23,88 % Ca
40,00 % AsO_4
35,71 % J
Ca : AsO_4 : J = 4 : 1,93 : 1,89

c) $Ca_3(VO_4)_2 + CaJ_2$

$Ca_4(VO_4)_2J_2$ Formelgewicht: 644,06

ber.: 24,89 % Ca
35,70 % VO_4
39,41 % J

gef.: 25,64 % Ca
35,45 % VO_4
38,73 % J
Ca : VO_4 : J = 4 : 1,92 : 1,91

d) $Sr_3(PO_4)_2 + SrJ_2$

$Sr_3(PO_4)_2$ ber.: 58,05 % Sr
41,95 % PO_4

gef.: 58,66 % Sr
41,82 % PO_4
Sr : PO_4 = 1 : 0,658

e) $Sr_3(AsO_4)_2 + SrJ_2$

$Sr_4(AsO_4)_2J_2$ Formelgewicht: 882,18

ber.: 39,73 % Sr
31,49 % AsO_4
28,78 % J

gef.: 40,66 % Sr
31,35 % AsO_4
27,84 % J
Sr : AsO_4 : J = 4 : 1,94 : 1,89

f) $Sr_3(VO_4)_2 + SrJ_2$

$Sr_4(VO_4)_2J_2$ Formelgewicht: 834,26

ber.: 42,01 % Sr
27,56 % VO_4
30,43 % J

gef.: 42,97 % Sr
27,44 % VO_4
29,83 % J

Sr : VO_4 : J = 4 : 1,95 : 1,92

3.8 ANALYSENMETHODEN

1) Phosphat wird in den meisten Fällen gravimetrisch nach v. LORENZ [52a] als Ammoniummolybdophosphat oder als Magnesiumdiphosphat bestimmt.

2) Arsenat wird jodometrisch titriert oder als Magnesiumdiarsenat gravimetrisch ermittelt.

3) Vanadat(V) wird aus schwach saurer Lösung mit Kupferron gefällt, und zu Vanadin(V)-oxid verglüht und bestimmt [52b].

4) Die Bestimmung der Halogene (Chlor, Brom, Jod) erfolgt gravimetrisch als Silbersalze.

5 a) Zinn(II) wird jodometrisch in salzsaurer Lösung titriert. Zur Vermeidung einer Oxydation werden in die verwendete Salzsäure kleine Marmorstückchen eingetragen und schnell ein Überschuß an Jodlösung hinzugegeben. Dann wird ohne Indikator mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

5 b) Zinn(IV) wird aus der Differenz einer Gesamtzinnbestimmung und einer Zinn(II)-Titration ermittelt. Die Gesamtzinnbestimmung erfolgt ebenfalls als jodometrische Zinn(II)-Titration, nachdem vorher die salzsaure, Zinn enthaltende Lösung nach einer Angabe von H. WEBER [53] mit Aluminiumpulver reduziert worden war.

6) Zur Analyse der Zinnphosphate

Da die Phosphatbestimmung nach v. Lorenz in stark salpetersaurer Lösung durchgeführt werden muß und Zinn diese Bestimmung stört, muß eine Trennung durchgeführt werden. Das Zinn wird in salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff als Zinn(II)-sulfid gefällt und abfiltriert. Die Lösung wird unter Zusatz

von etwas konzentrierter Salpetersäure zur Trockene eingedunstet und mit Salpetersäure wieder aufgenommen; dann erfolgt die Bestimmung des Phosphates als Ammoniummolybdophosphat.

7) Analyse der Zinn(II)-arsenate

Die gemeinsame jodometrische Bestimmung von Zinn und Arsenat wird auf folgende Weise versucht:
Die schwach saure, As(V), As(III), Sn(II) und Sn(IV) enthaltende Lösung wird mit Kaliumjodid reduziert und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat gebunden, wodurch das Zinn quantitativ in Zinn(II) übergeführt wird. Da die Oxydationspotentiale von Arsenat/Arsenit und Jod/Jodid in schwach saurer Lösung annähernd gleich sind, stellt sich bei der Titration mit Jodlösung ein Gleichgewicht ein:

$$AsO_3^{3-} + J_2 + H_2O \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + 2\ J^- + 2\ H^+$$

Bei Erniedrigung der in der Gleichung rechts auftretenden Wasserstoffionenkonzentration durch Zusatz von Natriumhydrogencarbonat verschiebt sich das Gleichgewicht so weit nach rechts, daß Arsenit quantitativ zu Arsenat oxydiert wird und so gemeinsam mit Zinn(II) (Summe Zinn(II) + Arsen) bestimmt werden könnte. Durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure (Arsenat oxydiert Jodid quantitativ zu Jod) könnte dann das Arsen ebenfalls jodometrisch ermittelt werden. Diese Methode scheitert daran, daß beim Abstumpfen mit Natriumhydrogencarbonat das Zinn(II) schon in einem p_H-Bereich von 4-5 hydrolysiert und als basisches Chlorid ausfällt.

Eine Trennung von Arsen und Zinn ist somit unumgänglich. Sie wird so durchgeführt, daß das Zinn in schwach saurer Lösung mit Kupferron gefällt und durch Glühen in Zinn(IV)-oxid übergeführt und bestimmt wird. Im Filtrat wird das Arsen nach vorheriger Oxydation mit Hydroperoxid als Magnesiumammoniumarsenat gefällt und als Magnesiumdiarsenat bestimmt.

8) Mangan(II) wird durch komplexometrische Substitutionstitration mit Eriochromschwarz T nach G. SCHWARZENBACH [54] ermittelt.

9) Kupfer wird komplexometrisch mit Murexid [54] bestimmt.

10) Zink wird komplexometrisch mit "Erio T" [54] titriert.

11) Quecksilber wird gravimetrisch als Quecksilbersulfid ermittelt.

12) Natrium wird als Natriumzinkuranylacetat $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9.6H_2O$ [52c] gravimetrisch bestimmt. Da Phosphat die Bestimmung stört, wird es vorher als Magnesiumammoniumphosphat abgetrennt.

13) Nickel wird komplexometrisch mit Murexid [54] titriert.

14) Kobalt wird durch direkte komplexometrische Titration mit Murexid [54] ermittelt.

15) Calcium wird durch komplexometrische Substitutionstitration mit "Erio T" [54] bestimmt.

16) Strontium wird komplexometrisch mit "Erio T" [54] titriert.

17) Zur Papierchromatographie

Die papierchromatographischen Arbeiten werden nach der absteigenden Methode auf Papier der Sorte Schleicher und Schüll, 2040 a (ausgewaschen) ausgeführt. Als Laufmittel diente das von G. BIBERACHER [55] angegebene.

4 Zusammenfassung

I) Zinnphosphate und -arsenate

1) Die in der Literatur beschriebene Darstellung von wasserfreiem tertiären Zinnphosphat durch Fällung aus wäßriger Lösung kann nicht bestätigt werden. Es wird nur das 3-Hydrat erhalten. Die wasserfreie Verbindung entsteht daraus durch Glühen im Stickstoffstrom.

2) Die in der Literatur angegebene Existenz zweier Modifikationen von Zinnhydrogenphosphat, darunter das wasserfreie Salz, kann nicht bestätigt werden. Es wird röntgenographisch gezeigt, daß nur eine Modifikation vorliegt. Die Vorschriften zur Gewinnung von Zinnhydrogenphosphat erweisen sich als nicht brauchbar. Es wird eine Vorschrift zur Darstellung von $SnHPO_4.0,5H_2O$ angegeben.

3) Die Gewinnung von Zinndiphosphat durch Erhitzen von Zinnhydrogenphosphat kann insofern nicht bestätigt werden, als sich hierbei kein reines Diphosphat bildet, wie papierchromatographisch gezeigt werden kann. Die Darstellung von reinem Zinndiphosphat gelingt durch Fällung aus wäßriger Lösung.

4) Durch Umsetzung von tertiärem Zinnphosphat mit geschmolzenem Zinn(II)-chlorid bildet sich ein "Zinn-Wagnerit" $Sn_4(PO_4)_2Cl_2$.

5) Die Darstellung von $SnHAsO_4.0,5H_2O$ durch eine Fällungsreaktion wird bestätigt, die von $Sn_3(AsO_4)_2.SnCl_2.2H_2O$ dagegen nicht. Tertiäres Zinnarsenat läßt sich nicht erhalten.

6) Es wird eine einfache Methode zur Gewinnung von reinem Zinn(II)-sulfat angegeben.

II) Manganphosphate und -arsenate

7) Bei der Umsetzung von tertiärem Manganphosphat mit den entsprechenden geschmolzenen Mangan(II)-halogeniden bilden sich die miteinander isomorphen "Wagnerite" $Mn_4(PO_4)_2Cl_2$ und $Mn_4(PO_4)_2Br_2$.

8) Es werden die beiden Mangan-Phosphat-Apatite $Mn_{10}(PO_4)_6F_2$ und $Mn_{10}(PO_4)_6Cl_2$ synthetisiert. Vom Chlorapatit können die Gitterkonstanten bestimmt werden.

9) Aus der Lösung von tertiärem Manganphosphat in geschmolzenem Natriumchlorid entsteht halogenfreier Natriumapatit $Mn_4Na(PO_4)_3$.

10) Bei Hydrolyseversuchen mit Manganhydrogenarsenat bildet sich $Mn_3(AsO_4)_2.2MnHAsO_4.4H_2O$.

III) Kupferphosphate und -arsenate

11) Die Darstellung von Kupferhydrogenphosphat nach H.F. WALTON [34] kann nicht bestätigt werden. Es wird eine einfache Methode zur Gewinnung von Kupferhydrogenphosphat angegeben.

12) Die Darstellung von tertiärem Kupferphosphat nach M.H. DEBRAY [36] kann nicht bestätigt werden; bei dieser Methode entsteht vielmehr das Hydrogenphosphat. Die Gewinnung von tertiärem Kupferphosphat-3-Hydrat durch Fällung aus überschüssiger Kupfersulfatlösung mit Natriumphosphat wird bestätigt.

13) Durch Hydrolyse von Kupferhydrogenphosphat kann das fragliche Mineral "Tagilit" $Cu_3(PO_4)_2.Cu(OH)_2.2H_2O$ synthetisiert werden.

14) Bei der Hydrolyse von Kupferhydrogenarsenat bildet sich die dem Mineral Olivenit $Cu_4(AsO_4)_2(OH)_2$ entsprechende Verbindung.

IV) Zinkphosphate und -arsenate

15) Durch Umsetzung von metallischem Zink mit Phosphorsäure gelingt die Darstellung von wasserfreiem Zinkhydrogenphosphat und von Zinkhydrogenphosphat-Monohydrat.

16) Bei der Hydrolyse von Zinkhydrogenarsenat entsteht eine Verbindung, die dem Mineral Adamin $Zn_4(AsO_4)_2(OH)_2$ entspricht.

V) Quecksilberphosphate

17) Aus einer Lösung von Quecksilber(II)-oxid in Phosphorsäure wird kristallisiertes tertiäres Quecksilberphosphat gewonnen.

18) Durch Umsetzung von tertiärem Quecksilberphosphat mit Phosphorsäure gelingt die Darstellung von Quecksilberhydrogenphosphat.

VI) Kobaltphosphate

19) Aus einer Lösung von Kobaltcarbonat in Phosphorsäure wird Kobalthydrogenphosphat-2-Hydrat gewonnen.

20) Bei der Hydrolyse von Kobalthydrogenphosphat bildet sich das 4-Hydrat des tertiären Kobaltphosphates.

VII) Nickelphosphate

21) Tertiäres Nickelphosphat-8-Hydrat entsteht durch Fällungsreaktion nur bei einer sehr hohen Nickelionenkonzentration.

22) Durch Umsetzung von Nickelcarbonat mit Phosphorsäure gelingt die Darstellung von Nickelhydrogenphosphat-2-Hydrat.

VIII) Mischapatite

23) Folgende Mischapatite werden synthetisiert:

a) mit Zinn(II)

$Sn_5Ca_5(PO_4)_6F_2$ (G) $Sn_7Ca_3(PO_4)_6Cl_2$

$Sn_5Ca_5(PO_4)_6Cl_2$ (G) $Sn_8Ca_2(PO_4)_6Cl_2$

Von den mit einem (G) gekennzeichneten Verbindungen wurden die Gitterkonstanten ermittelt.

b) mit Zink bzw. Kupfer

$Zn_2Ca_8(PO_4)_6Cl_2$

$Zn_3Ca_7(PO_4)_6Cl_2$ $\quad$ $Cu_3Ca_7(PO_4)_6Cl_2$

$Zn_4Ca_6(PO_4)_6Cl_2$ $\quad$ $Cu_4Ca_6(PO_4)_6Cl_2$

c) mit Kobalt bzw. Nickel

$Co_2Ca_8(PO_4)_6Cl_2$ $\quad$ $Ni_2Ca_8(PO_4)_6Cl_2$

$Co_3Ca_7(PO_4)_6Cl_2$ $\quad$ $Ni_3Ca_7(PO_4)_6Cl_2$

Der maximale Grad des isomorphen Ersatzes des Calciums im Apatitgitter steht in guter Übereinstimmung mit dem jeweiligen Ionenradius des eingebauten Metallions, d.h. er nimmt mit abnehmenden Radien ab. Durch Zinn (0,94 Å) lassen sich bis zu 80 Atom-% Calcium im Apatit ersetzen, durch Kupfer (0,90 Å) und Zink (0,83 Å) jeweils bis zu 40 % und durch Kobalt (0,82 Å) und Nickel (0,78 Å) entsprechend den kleineren Ionenradien nur mehr 30 Atom-%.

IX) Erdalkali-Jod-Wagnerite

24) Beim Schmelzen der tertiären Erdalkalisalze mit ihren entsprechenden Jodiden bilden sich die folgenden neuen Wagnerite:

$Ca_4(AsO_4)_2J_2$ $\quad$ $Sr_4(AsO_4)_2J_2$

$Ca_4(VO_4)_2J_2$ $\quad$ $Sr_4(VO_4)_2J_2$

5 Literatur

1) V.M. Goldschmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1263 (1927)
2) R. Klement u. F. Zureda, Z. anorg. allg. Chem. 245, 229 (1940)
3) R. Klement, Z. anorg. allg. Chem. 228, 232 (1936)
4) R. Klement, Z. physiol. Chem. 184, 132 (1929)
5) A. Ditte, Ann. Chim. Phys. (6) 8, 502 (1886)
6) R. Klement u. P. Dihn, Naturwiss. 29, 301 (1941)
7) R. Klement, Z. anorg. allg. Chem. 242, 215 (1939)
8) R. Klement u. P. Dihn, Z. anorg. allg. Chem. 240, 31 (1938)
9) R. Klement, Z. anorg. allg. Chem. 237, 161 (1938)
10) M. Mehmel, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A, 75, 323 (1930)
11) St. Naray-Szabo, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A, 75, 387 (1930)
12) W.F. Neuman u. M.W. Neuman, Chem. Reviews 53, 1 (1953)
13) L. Merker u. H. Wondratschek, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A, 109, 110 (1957)
14) L. Merker u. H. Wondratschek, Z.anorg.allg.Chem. 300,41(1959)
15) F. Pascher, Dissert. Univ. München 1959
16) R. Klement u. F. Gembruch, Naturwiss. 29, 301 (1941)
17) R. Harth, Dissert. Univ. München 1961
18) E. Lenssen, Ann. d. Chem. 114, 113 (1860)
19) K. Jablczynski u. W. Wieckowski, Z. anorg. allg. Chem. 152, 207 (1926)
20) H. Spandau u. E.J. Kohlmeyer, Z.anorg.allg.Chem. 254,65(1947)
21) R. Collins, W. Nebergall u. H. Langer, J. Amer. chem. Soc. 83, 3724 (1961)
22) R. Harth, Diplom-Arbeit Univ. München 1959
23) M. Straumanis u. A. Jevins, Naturwiss. 23, 833 (1935)
24) W. Rathje, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 342 (1941)
25) G.J. Brush u. E.S. Dana, Z. Kristallogr. 2, 548 (1878)
26) Heintz, Pogg. Ann. 74, 449 (1848)
27) F. Zureda, Dissert. Univ. Frankfurt (Main) 1939
28) Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Band III,1.Abt.,331(1918)
29) H. Deville u. H. Caron, Ann. Chim. Phys. (3), 67, 459 (1863)
30) R. Klement, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2232 (1936)

31) S.B. Hendriks, M.E. Jefferson u. V.M. Mosley, Z. Kristallogr. 81, 352 (1932)

32) M.H. Debray, Ann. d. Chem. 133, 234 (1865)

33) M. Coloriano, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 103, 273 (1886)

34) H.F. Walton, J. electrochem. Soc. 97, 219 (1950)

35) H. Basset u. W. Bedwell, J. chem. Soc. 1933, 854

36) M.H. Debray, Ann. Chim. Phys. (3) 61, 439 (1860)

37) Steinschneider, Dissert. Halle 1890 (durch Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie, Leipzig 1908, 2.Bd., 1.Abt., 631)

38) F. Ephraim u. C. Rosetti, Helv. chim. Acta 12, 1025 (1929)

39) M. Travers u. M. Perron, Ann. Chim. Phys. (10) 1, 298 (1924)

40) H. Strunz, Mineralogische Tabellen, 3.Aufl., Leipzig 1957, 245

41) H. Strunz, Z. Kristallogr. 94, 60 (1936)

42) E. Thilo u. I. Schulz, Z. anorg. allg. Chem. 265, 204 (1951)

43) H. Rossel, Diplom-Arbeit Univ. München 1957

44) Haack, Dissert. Halle 1890 (durch Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie, Heidelberg 1914, 7.Aufl., Bd.V, 811)

45) E. Birk u. W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. 153, 115 (1926)

46) Rammelsberg, Pogg. Ann. 67, 391 (1846)

47) W. Fraenkel u. K. Snipiski, Z. anorg. allg. Chem. 125,235(1922)

48) M. Straumanis u. C. Strenk, Z. anorg. allg. Chem. 213,301(1933)

49) A. Ditte, Ann. Chim. Phys. (5) 27, 159 (1882)

50) G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart 1954, S. 546

51) A. de Schulten, Bull. Soc. franc. Mineral, 27, 111 (1904)

52) Handbuch der analytischen Chemie, herausgeg. von W. Fresenius u. G. Jander, Teil III, Berlin-Göttingen-Heidelberg
a) Band V a, 1953, S. 33
b) Band V b, 1957, S. 25
c) Band I a, 1940, S. 25

53) H. Weber, Z. analyt. Chemie 53, 709 (1914)

54) G. Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, 3.Aufl., Stuttgart 1957

55) G. Biberacher, Z. anorg. allg. Chem. 285, 88 (1956)

L e b e n s l a u f

Am 27. Juni 1935 wurde ich, Helmut Karl Haselbeck, als Sohn des Stadt-Inspektors Georg Haselbeck und seiner Ehefrau Anna, geb. Janousek, in Aschaffenburg geboren.

Nach dreijährigem Besuch der Volksschule verließ ich mit meinen Eltern im Oktober 1944 wegen Kriegseinwirkungen (Bombenschaden) Aschaffenburg. Wir zogen zu Verwandten nach Straubing, wo ich noch ein Jahr in die Volksschule ging. Am 1. Dezember 1945 trat ich in die Oberrealschule Straubing ein, an der ich im Juni 1953 die Reifeprüfung ablegte.

Im September 1953 kehrte ich mit meinen Eltern wieder in meine Heimatstadt nach Aschaffenburg zurück.
Vor Beginn meines Studiums arbeitete ich ein halbes Jahr als Praktikant im Betriebslaboratorium der Aschaffenburger Zellstoffwerke, Werk Aschaffenburg. Das Chemiestudium begann ich im Sommer-Semester 1954 an der Technischen Hochschule in Darmstadt, wo ich am 10. Januar 1957 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ablegte. In den einzelnen Semesterferien arbeitete ich teilweise als Werkstudent in Labor und Betrieb der Aschaffenburger Zellstoffwerke, Werk Aschaffenburg und Werk Stockstadt (Main).

Im Sommer-Semester 1958 wechselte ich die Hochschule und setzte mein Studium an der Ludwig-Maximilians-Universität in München fort, wo ich am 31. Juli 1959 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ablegte. Von Oktober 1959 bis November 1960 führte ich meine Diplom-Arbeit und anschließend bis Mai 1962 meine Doktorarbeit, jeweils unter der Leitung von Herrn Professor Dr. R. Klement durch.